

Universidad Carlos III de Madrid

*Departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales
e Ingeniería Química*



***Efecto de ultrasonificación de alta potencia en
las propiedades de un nanocomposite de
matriz epoxi reforzado con sílice***

Proyecto fin de carrera

Jaime Puech Magaña

Madrid 2014



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e
ingeniería química

PROYECTO FIN DE CARRERA

*Efecto de ultrasonificación de alta potencia
en las propiedades de un nanocomposite
de matriz epoxi reforzado con sílice*

Autor: Jaime Puech Magaña

Tutores: Berna Serrano Prieto

Juan Carlos Cabanelas Valcarcel

Leganés, Diciembre de 2014

Título: Efecto de ultrasonificación de alta potencia en las propiedades de un nanocomposite de matriz epoxi reforzado con sílice

Autor: Jaime Puech Magaña

Directores: Berna Serrano Prieto
Juan Carlos Cabanelas Valcarcel

EL TRIBUNAL

Presidente: Antonio Aznar Jimenez

Vocal: Olga Martin Cádiz

Secretario: Viviana Jehova González

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 17 de Diciembre de 2014 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

Agradecimientos

En primer lugar agradecer a mis tutores Berna Serrano Prieto y Juan Carlos Cabanelas Valcarcel toda la ayuda y el tiempo que me han brindado. Sin ellos no habría sido posible la realización de este proyecto.

En segundo lugar agradecer al departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales el permitirme usar sus instalaciones y equipos así como el material que ha sido necesario para realizar este trabajo.

Por último pero no menos importante agradecerle a mi familia todo el apoyo y toda la paciencia que me han brindado, en especial a mi madre que me ha ayudado más que nadie.

Resumen

En la actualidad son muchas las investigaciones realizadas para el desarrollo de nanocomposites de matriz polimérica. Esto se debe a que los refuerzos de escala nanométrica presentan grandes ventajas con respecto a los refuerzos de escalas superiores. Sin embargo, presentan un problema, su difícil dispersión. Los refuerzos de escala nanométrica tienden a formar de agregados o aglomerados denominados clusters, los cuales limitan los beneficios del refuerzo en la matriz. Tras muchas investigaciones se ha confirmado que uno de los procedimientos más efectivos para dispersar los nanorefuerzos en la matriz es la ultrasonificación de alta potencia. Mediante cavitación ultrasónica se rompen los clusters de nanopartículas consiguiendo una dispersión homogénea y por tanto optimizando la interacción matriz/refuerzo.

El problema de la dispersión por sonicación de alta potencia es la posible degradación de la matriz a causa de la energía absorbida por la misma durante la cavitación. En este trabajo se ha empleado la técnica de ultrasonido de alta potencia de forma directa para dispersar nanopartículas de sílice en una resina epoxy basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Se ha realizado un estudio sistemático variando el tiempo de ultrasonificación directa en la mezcla DGEBA/sílice. El efecto de los ultrasonidos se ha estudiado evaluando posteriormente el calor de la reacción de curado con m-xilendiamina (MXDA) por calorimetría diferencial de barrido, el valor de la temperatura de transición vítrea, T_g , de la resina curada y la viscosidad de la mezcla DGEBA/sílice. De este modo se presenta un estudio de cómo los ultrasonidos afectan tanto a la matriz sin nanopartículas como al nanocompuesto.

Abstract

Currently there are many investigations for the development of polymer matrix nanocomposites. This is because the nano-scale reinforcements have great advantages over larger scales reinforcements. However, they have a problem, its difficult dispersion. Nanoscale reinforcements tend to form aggregates or agglomerates called clusters, which limit the benefits of the reinforcement in the matrix. After much research it's confirmed that one of the most effective procedures for nanoreinforcement disperse in the matrix is high power ultrasonication. By ultrasonic cavitation nanoparticle clusters break obtaining a homogeneous dispersion and therefore optimizing the matrix / reinforcement interaction.

The problem of the dispersion by high power ultrasonication is that the matrix could be degraded because of the energy absorbed during cavitation. In this paper we have used the technique of high-power ultrasound directly for disperse silica nanoparticles in an epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). We performed a systematic study time varying direct ultrasonication in DGEBA / silica mixture. The effect of ultrasound has been studied by evaluating the subsequent heat curing reaction with m-xylene diamine (MXDA) by differential scanning calorimetry, the value of glass transition temperature, T_g , of the cured resin and the viscosity of the DGEBA mixture / silica. Thus a study of how the ultrasound affect both the nanoparticles and the matrix without nanocomposite is presented.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción a los materiales compuestos	1
1.2. Polímeros.....	5
1.2.1. Clasificación	6
1.2.2. Transición vítrea en los polímeros, T_g	7
1.2.3. Resinas epoxi	9
1.3. Nanocomposites de matriz polimérica	11
1.3.1. Dispersión de nanopartículas	12
1.3.2. Dispersión por ultrasonidos	13
1.4. Objetivos	16
2. EXPERIMENTAL.....	18
2.1. Materiales	18
2.1.1. Nanopartículas de sílice	18
2.1.2. Resina epoxi	19
2.1.3. Endurecedor	20
2.2. Instrumentos	21
2.2.1. Ultrasonidos	21
2.2.2. Calorimetría diferencial de barrido.....	23
2.2.3. Viscosímetro	27
2.2.4. Espectroscopia infrarroja	32
2.2.5. Microscopia electrónica de barrido	35
2.3. Procedimientos	42
2.3.1. Preparación de las mezclas DGEBA/sílice	42
2.3.2. Aplicación de ultrasonidos	44
2.3.3. Determinación de la T_g del DGEBA	46
2.3.4. Curado de las muestras	46
2.3.5. Medida de la viscosidad	48
2.3.6. Obtención de bandas de absorción infrarroja	49
2.3.7. Observación en el microscopio electrónico de barrido	51

3. RESULTADOS.....	54
3.1 Análisis de la sonicación	54
3.2 Temperatura de transición vítrea del DGEBA	58
3.3 Análisis de los procesos de curado	62
3.4 Análisis de la viscosidad.....	76
3.5 Resultados obtenidos en el FTIR.....	81
3.6 Análisis de las imágenes tomadas en el SEM.....	86
4. DISCUSION Y TRABAJOS FUTUROS	93
5. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	97

Índice de figuras

Figura 1.1: Estructura química de una resina epoxi.....	9
Figura 1.2: Formación de clusters de partículas de sílice	12
Figura 2.1: Resina epoxi DGEBA	19
Figura 2.2: m-Xylylenediamine.....	20
Figura 2.3: Generador de ultrasonidos Vibra cell 750.....	22
Figura 2.4: Esquema DSC de flujo de calor	23
Figura 2.5: Esquema DSC de potencia compensada	24
Figura 2.6: Termograma polímero semicristalino	25
Figura 2.7: DSC	26
Figura 2.8: Prensa	27
Figura 2.9: Pocillo para muestras DSC.....	27
Figura 2.10: Clasificación de los fluidos	28
Figura 2.11: Esquema reómetro cono-placa	29
Figura 2.12: Bohlin CVR Rheometer	30
Figura 2.13: Calentador de agua	31
Figura 2.14: Clasificación de la medida de la viscosidad en función de la cantidad de muestra	31
Figura 2.15: Espectro electromagnético	33
Figura 2.16: FT-IR Spectrum GX.....	34
Figura 2.17: Esquema de SEM	36
Figura 2.18: Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno	36
Figura 2.19: Producción del espectro característico de rayos X.....	38
Figura 2.20: Polaron sc 7610 sputter coater	40
Figura 2.21: SEM.....	40
Figura 2.22: Esquema proceso de sputtering	41
Figura 2.23: Línea de vacío	42
Figura 2.24: nanocomposite con un porcentaje en peso de sílice del 16.8%	43
Figura 2.25: DGEBA vs Nanocomposite	44
Figura 2.26: Troquel para preparado de pastillas de KBr.....	49
Figura 2.27: Prensa hidráulica	50
Figura 2.28: Pastilla de KBr	50
Figura 2.29: Muestra curada	52
Figura 2.30: Muestras SEM	52
Figura 3.1: Energía para DGEBA y DGEBA/sílice en función del tiempo de sonicación	56
Figura 3.2: Coloración del DGEBA con el sonicado.....	57
Figura 3.3: Coloración del Nanocomposite con el sonicado	57

Figura 3.4: Termogramas obtenidos para DGEBA en función del tiempo de sonicado. El DGEBA sin sonicar es la curva puntuada, y la curva más gruesa es la de mayor tiempo de sonicación	58
Figura 3.5: Obtención T_g	59
Figura 3.6: TG frente a tiempo de sonicado	61
Figura 3.7a: Curado Isotermo de la resina para diferentes tiempos de sonicado	62
Figura 3.7 b: Dinámicos después del curado isotermo de los nanocomposite para diferentes tiempos de sonicado	63
Figura 3.7 c: Temperatura de transición vítrea para la resina completamente curada.....	63
Figura 3.8 a: Curado Isotermo de los nanocompositse para diferentes tiempos de sonicado	64
Figura 3.8 b: Dinámicos después del curado isotermo de los nanocomposite para diferentes tiempos de sonicado	64
Figura 3.8c: Temperatura de transición vítrea para los nanocomposites completamente curados.....	65
Figura 3.9: Calculo de ΔH_{iso} y t_{pico}	66
Figura 3.10: Comparativa de la variación de entalpia de las muestras de nanocomposite	68
Figura 3.11: Comparativa del tiempo de pico para las muestras de DGEBA	70
Figura 3.12: Comparativa del tiempo de pico para las muestras del nanocomposite	70
Figura 3.13: Comparativa de las T_g de las muestras de DGEBA para las muestras de DGEBA	71
Figura 3.14: Comparativa de las T_g para las muestras de nanocomposite	73
Figura 3.15: Comparativa de la variación de capacidad calorífica para las muestras de DGEBA.....	75
Figura 3.16: Comparativa de la variación de capacidad calorífica para las muestras de nanocomposite	75
Figura 3.17: Variación de la viscosidad del DGEBA con la sonicación	77
Figura 3.18: Varición del esfuerzo con la velocidad de deformación en el DGEBA.....	77
Figura 3.19: Variación de la viscosidad del nanocomposite con la sonicación.....	78
Figura 3.20: Varición del esfuerzo con la velocidad de deformación en el nanocomposite	79
Figura 3.25: Espectro de IR medio del DGEBA sin sonicar	82
Figura 3.26: Espectro de IR de DGEBA, de $2650-3250\text{cm}^{-1}$, para diferentes tiempos de sonicación.....	83
Figura 3.27: Espectro de IR de DGEBA, de $1750-500\text{cm}^{-1}$, para diferentes tiempos de sonicación.....	83
Figura 3.28: Espectro de IR medio del sistema DGEBA/sílice sin sonicar.....	84
Figura 3.29: Espectro de IR del sistema DGEBA/sílice, de $2650-3250\text{cm}^{-1}$	85
Figura 3.30: Espectro de IR de las muestras DGEBA/sílice, de $1750-500\text{cm}^{-1}$...	86
Figura 3.31: Superficie de fractura captada con SE de la resina curada sin nanopartículas y sin sonicar el DGEBA (izquierda), y sonicando el DGEBA durante 300s (derecha)	87

Figura 3.32: Superficie de fractura captada con SE del nanocomposite con sílice sin sonicar (arriba izquierda), sonicado 10s (arriba derecha) y sonicado 60s (abajo)	88
Figura 3.33: Superficie de fractura captada con BSE del nanocomposite obtenido sin sonicar el DGEBA (arriba izquierda), y sonicando el DGEBA durante 60s (arriba derecha) y 300s (abajo).....	90
Figura 3.34: Composición del nanocomposite sonicado captada con el EDS-SEM	91

Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades de la N, N-Dimetilacetamida.....	19
Tabla 2.2. Propiedades DGEBA	19
Tabla 2.3. Propiedades m-Xilendiamina.....	20
Tabla 2.4. Características Vibra cell 750	22
Tabla 2.5.Código de las muestras	44
Tabla 2.6. Tiempos de sonicado	45
Tabla 2.7: Reacciones de equivalencia DGEBA/MXDA.....	48
Tabla 3.1: Resultados de la sonicación	53
Tabla 3.2: Temperaturas de transición vítrea del DGEBA.....	60
Tabla 3.3: Resultados proceso de curado.....	67
Tabla 3.4: Resultados obtenidos en el reómetro	76
Tabla 3.5: Asignación de las principales bandas en el infrarrojo medio del DGEBA.....	80
Tabla 3.6: Asignación de las principales bandas en el infrarrojo medio de las nanopartículas de sílice.	81

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Introducción

1.1 Introducción a los materiales compuestos:

En términos generales, se considera que un material compuesto es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. Estos, se obtienen al unir dos materiales para conseguir propiedades que no tenían los materiales originales o para mejorar las que si tenían. De modo que pertenecen a este grupo, materiales como el hormigón, como una mezcla de cemento y áridos, pero no pertenecerían a este grupo materiales polifásicos, como las aleaciones metálicas, en las que mediante tratamiento térmico se cambia la composición de las fases presentes.

Hoy en día las tecnologías requieren materiales con una combinación de propiedades que no poseen los metales, cerámicas y polímeros convencionales. Esta necesidad se hace más evidente en aplicaciones espaciales, aeronáutica, subacuáticas.... aplicaciones en las que los materiales van a ser sometidos a

condiciones extremas. Por ejemplo en aeronáutica, cada vez más, son necesarios materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, y también resistentes al impacto a la abrasión y a la corrosión. Esta combinación de propiedades es bastante inusual y extraordinaria. Con frecuencia los materiales más resistentes son también los más densos, además, un incremento en la resistencia y la rigidez se traduce normalmente en una disminución de la resistencia al impacto[1].

A pesar de que las nuevas tecnologías hayan impulsado a investigación y desarrollo de nuevos materiales compuestos no hay que olvidar que los materiales compuestos se han empleado desde el principio de la civilización. En el Antiguo Egipto se mezclaba paja con la arcilla, para mejorar su resistencia al agrietamiento [2].

Además, existen materiales compuestos naturales, como por ejemplo la madera, que consiste en fibras de celulosa flexibles embebidas en un material rígido llamado lignina. O como los huesos, formados por colágeno, una proteína resistente pero blanda, y por apatito, un mineral frágil.

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases; una, llamada matriz, es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa. La fase dispersa también recibe el nombre de refuerzo, ya que de ella dependen principalmente las propiedades mecánicas. Por el contrario la fase continua o matriz es responsable de la resistencia térmica y ambiental del material y hace del material una estructura monolítica.

Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas. Entendemos por “geometría de las fase dispersa” a la forma, tamaño, la distribución y la orientación de las partículas.

Según esta definición podríamos hacer una primera clasificación de los materiales compuestos según sean: compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras y compuestos estructurales:

Compuestos reforzados con partículas: Los compuestos particulados están diseñados para obtener combinaciones poco comunes. Los compuestos particulados contienen grandes cantidades de partículas gruesas que no bloquean de manera eficiente la mezcla refractaria. Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se consolida en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento.

El término “grande” se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. Mientras que la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de las dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza.

Compuestos reforzados con fibras: Al diseñar un compuesto reforzado con fibras, deben tomarse en consideración numerosos factores, incluyendo longitud, diámetro, orientación, cantidad y propiedades de las fibras, así como las propiedades de la matriz y de la unión entre las fibras y la matriz.

A menudo se diseñan materiales compuestos reforzados con fibras para conseguir elevada resistencia y rigidez a baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros resistencia específica y módulo específico, que corresponden, respectivamente, a las relaciones entre la resistencia a la tracción y el peso específico y entre el módulo de elasticidad y el peso específico. Utilizando materiales de baja densidad, tanto para la matriz como para las fibras, se fabrican compuestos reforzados con fibras que tienen resistencias y módulos específicos excepcionalmente elevados.

Compuestos estructurales: Un material compuesto estructural está formado tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino de la geometría del diseño de los elementos estructurales. La mayoría están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión, a la vez que mantienen un bajo costo, una elevada resistencia o un peso ligero. Otras características importantes son una resistencia superior al desgaste o a la abrasión, una mejor apariencia y una expansión térmica fuera de lo común.

Los compuestos laminares y los paneles sandwich son dos de los compuestos estructurales más comunes.[1]

Una segunda clasificación atendiendo al tipo de matriz dividiría a los materiales compuestos en: materiales compuestos de matriz polimérica, materiales compuestos de matriz metálica y materiales compuestos de matriz cerámica:

Matriz polimérica: Las matrices poliméricas son particularmente comunes, son los mejores caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1980, aviones civiles y militares incorporan progresivamente estos materiales en su estructura externa, hasta un 40 por 100 del peso total. Se requiere mejorar todavía su tolerancia al daño, o capacidad de la estructura para soportar los accidentes usuales de servicio, sin una degradación significativa de los materiales.[2]

Matriz metálica: Este tipo de materiales compuestos ha sido fuertemente investigado lo que ha hecho posible la producción de muchos nuevos materiales de gran resistencia y bajo peso. La mayor parte de estos materiales se han desarrollado para la industria aeroespacial, pero algunos se han utilizado en otras aplicaciones como en motores de automóviles.[3] En los compuestos de matriz metálica se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas.[2]

Matriz cerámica: Los materiales compuestos de matriz cerámica mejoran propiedades mecánicas como la resistencia y la tenacidad respecto a la matriz cerámica sin refuerzo.[3]

Tienen buenas propiedades a temperaturas elevadas y son de menor peso que los compuestos de matriz metálica empleados para aplicaciones a altas temperaturas.[4] El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales. Presentan una enorme complejidad tanto en su comportamiento como en su producción industrial. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirolisis y/o de posición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento externo de transbordadores espaciales, o como frenos de disco para aviones y automóviles de competición.[2]

Unión y falla:

Particularmente en los compuestos con matrices metálicas y poliméricas debe obtenerse una buena unión entre los distintos constituyentes que lo forman. Las

fibras deben estar firmemente unidas a la matriz para que la carga se transmita correctamente de la matriz a la carga. Además, si la unión es débil, las fibras pueden salirse de la matriz durante la carga lo cual se traduciría en una disminución de la robustez y la resistencia a fractura del compuesto. En algunos casos se emplean recubrimientos especiales para mejorar la unión fibra-matriz. Por ejemplo las fibras de vidrio se recubren con un agente de acoplamiento organosilano, las fibras de carbono se recubren con un material orgánico y se han recubierto fibras de boro con carburo de silicio o nitruro de boro para mejorar la unión con matrices de aluminio.

Al combinar fibras dentro de una matriz también ha de tenerse en cuenta la similitud de los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales. Si la fibra se expande y contrae a una velocidad muy distinta a la de la matriz, las fibras pueden romperse o se puede destruir la unión, causando una falla prematura.

En el caso de compuestos en los que se unen capas individuales de tejido, la unión entre las capas también ha de ser buena con el fin de evitar el problema conocido como delaminación. Las capas se separan bajo carga y causan una falla. Se sospecha que la delaminación ha causado accidentes de aeronaves que utilizaban estructuras basadas en compuestos. Para evitar este problema se utilizan compuestos que tienen un tejido tridimensional.[4]

1.2 Polímeros:

Una molécula de polímero está formada por la unión, mediante enlaces covalentes de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. La transformación monómero/polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización. A pesar de que existen un gran número de reacciones de polimerización de forma general podemos clasificarlas en dos grandes grupos:

- Polimerizaciones de adición a un doble enlace.
- Polimerizaciones por condensación de monómeros funcionales.

Sin en una polimerización de adición o de condensación se ponen dos monómeros distintos a reaccionar, la macromolécula resultante se llama copolímero, mientras que, si se emplean monómeros iguales recibe el nombre de homopolímero.[5]

1.2.1 Clasificación:

Los polímeros se pueden clasificar de varias maneras: según la síntesis de sus moléculas, según la estructura molecular o de acuerdo a la familia química a la que pertenecen. Una manera de clasificar los polímeros es establecer si se trata de un polímero lineal o de un polímero ramificado. Un polímero lineal está formado de cadenas moleculares en forma de espagueti. En un polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas secundarias más pequeñas que nacen de las cadenas principales. Otra manera de describir los polímeros es en función de su comportamiento químico y mecánico, según lo cual tendríamos tres categorías principales:

Los **termoplásticos** están formados de cadenas largas que se forman al unir monómeros; por lo general se comportan de una manera plástica y dúctil. Las cadenas pueden o no estar ramificadas. Las cadenas individuales están entrelazadas. Entre los átomos de cadenas diferentes existen enlaces de Van Der Waals relativamente débiles. Esto es algo similar a cuando unos cuantos árboles están agrupados. Los árboles pueden o no tener ramas, cada uno de ellos es independiente y no está conectado con ningún otro. En los termoplásticos las cadenas se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo de tensión. Los termoplásticos pueden ser amorfos o cristalinos. Al calentarse se ablandan y funden. Se procesan en ciertas formas calentándolos a temperaturas elevadas. Pueden ser reciclados con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están constituidos por cadenas largas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces cruzados, entrelazados, para formar estructuras de red tridimensionales. Los polímeros termoestables se asemejan a un manojo de hilos que están tejidos entre sí en varios sitios y no solo enmarañados. Cada hilo puede tener otros hilos laterales unidos a él. Los plásticos termoestables son por lo general más fuertes pero más frágiles que los termoplásticos. No se funden al calentarlos si no que comienzan a descomponerse. No pueden ser reprocesados con facilidad después de que haya ocurrido la reacción de enlaces cruzados, por lo que son difíciles de reciclar.

En general, las ventajas de los polímeros termoestables para aplicaciones en ingeniería son algunas de las siguientes:

1. Estabilidad térmica elevada.
2. Alta rigidez.

3. Alta estabilidad dimensional.
4. Resistencia a la termofluencia y deformación bajo carga.
5. Peso ligero.
6. Aislamiento eléctrico y térmico elevado.

Los *elastómeros* se conocen como cauchos. Tiene una deformación elástica muy alta (>200%). Es posible que se trate de termoplásticos o termoestables ligeramente entrelazados. Las cadenas poliméricas tienen forma de moléculas en el espiral que pueden estirarse de manera reversible al aplicarse una fuerza.

Los *elastómeros termoplásticos* son un grupo especial de polímeros; tienen la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y el comportamiento elástico de los elastómeros.[4]

1.2.2 La transición vítrea en los polímeros, T_g :

Atendiendo a su ordenación espacial, los sólidos pueden clasificarse como cristalinos o amorfos. En el primer caso, los sólidos presentan una estructura regular que se repite a largas distancias a partir de un punto de referencia; se habla entonces de red cristalina. En el caso de los sólidos amorfos, ese orden deja de repetirse a distancias muy cortas del punto considerado como referencia.

Conviene aclarar que mientras que los polímeros amorfos no contienen ninguna región cristalina, los llamados polímeros cristalinos son difíciles de obtener como materiales completamente cristalinos, obteniéndose materiales semicristalinos, que contienen en la mayoría de los casos cantidades apreciables de material amorfo.

Si se estudian las propiedades de los polímeros amorfos en función de la temperatura, se observa que existe una región relativamente estrecha de temperaturas, en la que se manifiesta un fuerte cambio de las propiedades físicas y mecánicas. Por encima de esta región de temperaturas el polímero es blando; se comporta como un líquido más o menos viscoso con propiedades elásticas semejantes a las de los cauchos, mientras que por debajo de ella el polímero es duro, rígido y quebradizo con propiedades análogas a las de los vidrios. La temperatura que separa estos dos comportamientos es la temperatura de transición vítrea, T_g . [5]

Al alcanzar la T_g tanto termoplásticos como termoestables experimentan una considerable disminución de su módulo elástico. Este cambio va asociado a una transformación interna que se manifiesta como un cambio en la capacidad calorífica

(que puede medirse en calorimetría diferencial de barrido (DSC)); igualmente, esta temperatura marca un cambio en el coeficiente de expansión térmico.

Otras propiedades como el volumen, la viscosidad, el índice de refracción, etc... también cambian cuando el material pasa por la región de temperaturas de la transición vítrea.

La disgregación de las zonas cristalinas, cuando existen, se produce a la temperatura de fusión T_f cuando la energía de agitación térmica sobrepasa a la energía de los enlaces secundarios entre cadenas, colocados a una distancia definida por los parámetros de cristal.

La temperatura de fusión siempre es superior a la de transición vítrea, ya que la energía requerida para la disgregación total del cristal es mayor que la precisa para provocar un cambio conformacional de un segmento de cadena de la zona amorfa, mucho menos restringidos en sus movimientos por las moléculas vecinas que los segmentos situados en la zona cristalina.

Si continuásemos aumentando la temperatura, llegaríamos a la temperatura de descomposición T_d , cuando la agitación térmica rompe los enlaces primarios, degradando el polímero de una manera irreversible.

Los aspectos estructurales que aumentan las temperaturas de transición térmicas son los siguientes:

- Sustituyentes laterales voluminosos, al modificar los movimientos conformacionales aumentan mucho la T_g .
- Atracciones intermoleculares fuertes. La temperatura de fusión de la serie de poliamidas alifáticas disminuye al aumentar n (número de grupos metilo entre grupos amida, que establecen puentes de hidrogeno)
- Esqueleto estructural rígido. Los anillos bencénicos en la cadena principal tienen un gran efecto para aumentar la T_g y la temperatura de descomposición.
- En el caso de polímeros termoestables, al disminuir la longitud entre puntos de reticulación, aumenta T_g . Si el polímero no estuviera totalmente reticulado, su T_g será inferior a la máxima que se puede alcanzar.
- Tanto en los polímeros termoplásticos como en los termoestables, la humedad absorbida por el polímero disminuye considerablemente su T_g . Los polímeros con abundancia de grupos $-OH$ en su estructura, como las resinas epóxicas presentan una mayor absorción de agua.

- En algunos polímeros, como el PVC, se busca provocar un descenso permanente, para lo cual, se añaden pequeñas moléculas que quedan ancladas a la macromolécula.[2]

1.2.3 Resina epoxi:

Son una familia de materiales poliméricos termoestables que no dan productos de reacción cuando se produce el curado (entrecruzamiento) y tienen baja contracción por curado. Tienen buena adherencia a otros materiales, buena resistencia química y ambiental y buenas propiedades mecánicas, así como un buen comportamiento como aislantes eléctricos.

Química: Las resina epoxi están caracterizadas por tener dos grupos epoxi por molécula. La mayor parte de las resinas epoxi presentan la estructura química general del diglicidileter del bisfenol A, (DGEBA):

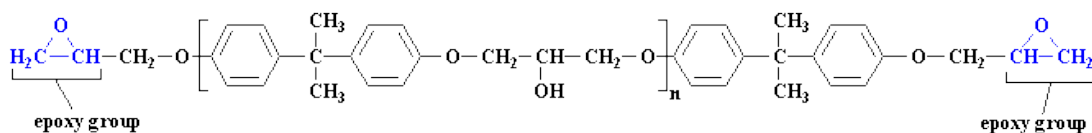


Figura 1.1: estructura química de una resina epoxi

Para líquidos, n en la estructura es usualmente menor que 1; para resinas solidas n es 2 o mayor. Hay también otros tipos de resinas epoxi con diferentes estructuras.

Para formar materiales sólidos termoestables, las resinas epoxi deben ser curadas usando agentes de entrecruzamiento y/o catalíticos para desarrollar las propiedades deseadas. Los grupos epoxi e hidroxilo ($-OH$) son posiciones de reacción por entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento incluyen productos de condensación de aminas, anhídridos y aldehídos. Para curar a temperatura ambiente, cuando los requerimientos térmicos de los materiales sólidos epoxi son bajos (por debajo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), se precisan agentes de curado como la dietilentriamina y la trietilentetramina.

Algunas resinas epoxi pueden ser entrecruzadas por utilización de un reactivo de curado, mientras que otras pueden reaccionar con sus propias posiciones de reacción si está presente un catalizador apropiado. En una reacción epoxi, el anillo epóxido es abierto y un hidrogeno donador de, por ejemplo, una amina o un grupo

hidroxilo se enlaza con el átomo de oxígeno del grupo epóxido. Diferentes tipos de aminas pueden ser usadas por entrecruzamiento con resina epoxi.

Estructura y propiedades: El bajo peso molecular de las resinas epóxicas no curadas en estado líquido les imparte una movilidad molecular excepcionalmente alta durante el procesado. Esta propiedad permite que la resina epóxica líquida cubra rápida y totalmente superficies húmedas. Esta acción humectante es importante para las epóxicas que se usan en materiales reforzados y adhesivos. Además, la posibilidad de ser vaciadas en su forma final es importante para el impregnado y el encapsulado. La alta reactividad de los grupos epóxicos con agentes de curado, como las aminas, proporciona un alto grado de enlaces cruzados y da por resultado buena dureza y resistencia mecánica y química. Como no se produce ningún subproducto durante la reacción de curado, se contrae poco al endurecerse.

Aplicaciones: Las resinas epóxicas usan en una amplia variedad de recubrimientos protectores y decorativos en virtud de su buena adhesión y su buena resistencia mecánica y química. Se usan principalmente en revestimientos de latas y tambores, recubrimientos para pintura de automóviles y artefactos, y recubrimientos de cables. En la industria eléctrica y electrónica, las resinas epóxicas se usan debido a su resistencia dieléctrica, baja contracción durante el curado, buena adhesión y la capacidad de conservar sus propiedades bajo diversas condiciones ambientales, como sitios mojados y de alta humedad. Las aplicaciones típicas incluyen aislantes de alto voltaje, conmutadores y encapsulados de transistores. Las resinas epóxicas se usan también para fabricar laminados y materiales de matriz de fibra reforzada. Las resinas epóxicas son el material matriz predominante en la mayoría de los componentes de alto desempeño, como los fabricados con fibras de módulos altos.[3]

1.3 Nanocomposites de matriz polimérica:

Los nanocomposites de matriz polimérica consisten en un material polimérico y un material de refuerzo de escala nanométrica. La nanopartícula tiene al menos una dimensión de escala nanométrica. Un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m), unas cuatro veces el diámetro de un átomo. Para hacerse una idea una célula roja tiene un diámetro de 10,000 nm, una célula viral de 100 nm y un punto cuántico de 7 nm. La importancia de la escala de medidas reside en que las propiedades ondulatorias de los electrones así como las interacciones atómicas son

influenciadas por las variaciones de los materiales a escala nanométrica. Creando estructuras nanométricas es posible controlar las propiedades fundamentales de los materiales, como la temperatura de fusión, propiedades magnéticas, capacidad de carga, e incluso el color, sin cambiar la composición química de los materiales. Aprovechando este potencial podemos alcanzar nuevos productos de alto rendimiento y tecnologías hasta ahora imposibles de alcanzar.[6]

Los nanocomposites poliméricos muestran importantes mejoras en las propiedades mecánicas, estabilidad térmica, resistencia al fuego, y otras áreas. Hay muchos factores que afectan a las propiedades de los nanocomposites poliméricos:

- Método de síntesis empleado.
- Morfología.
- Tipo de nanopartículas (naturaleza, geometría, tamaño...ect) y su modificación superficial.
- Matriz polimérica

A pesar de las mejoras que ofrecen los refuerzos de escala nanométrica frente a escalas mayores presentan una desventaja, su difícil dispersión. Es difícil que los nanocomposites presenten una dispersión homogénea sin agregados. Lo normal es encontrar estructuras formadas por agregados de partículas denominadas *clusters*. Los *clusters* hacen referencia tanto a agregados como a aglomerados de refuerzo. Incluso los refuerzos bien dispersos tienden a agregarse de forma natural formando *clusters*. Estas estructuras se caracterizan por su geometría fractal, su compacidad y tortuosidad. En la figura 1.2 se muestra un esquema de la formación de *clusters* a partir de nanopartículas de sílice.[7]

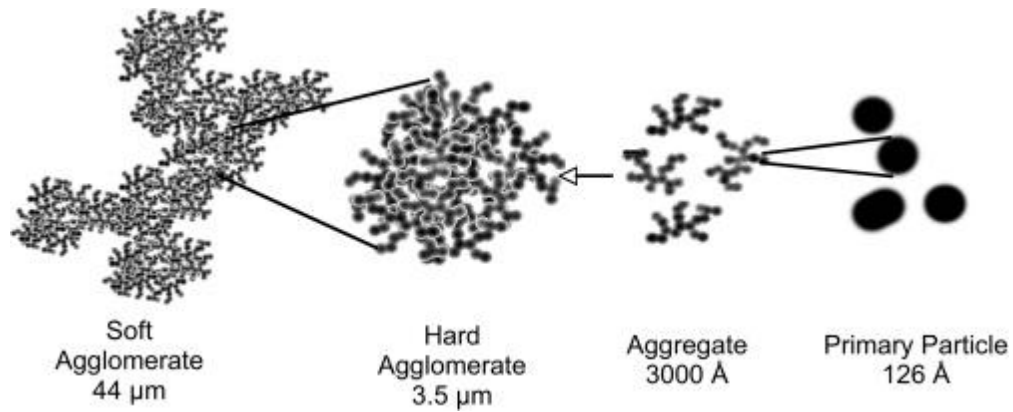


Figura 1.2: Formación de clusters de partículas de sílice.

1.3.1 Dispersión de nanopartículas:

Durante décadas se ha trabajado con macro y microcomposites donde la escala de los refuerzos es de orden macro y micrométrica. Pero en los últimos años han cobrado mucha importancia los compuestos con refuerzos de orden nanométrico: los nanocomposites. Lo que hace tan atractiva a la escala nano en polímeros, es la extremadamente área de superficie que crean las nanopartículas cuando interaccionan con la cadena polimérica. Esta interacción crea grandes interfases en un material compuesto, por tanto, mejora la energía de adhesión que se traduce en incremento de la unión. Este aumento en el número de contactos favorables polímero-nanopartícula es máximo cuando el sistema percola mejorando las propiedades mecánicas y térmicas. Una interfase de 1 nm de espesor representa aproximadamente el $0,3\%$ del total del volumen del polímero en el caso de los materiales compuestos de partículas de escala micro, mientras que puede alcanzar el 30% del volumen total en el caso de nanocompuestos.[6,8]

El paso de macropartículas a nanopartículas conlleva una serie de cambios en las propiedades físicas del material. Los principales factores que se deben tener en cuenta para conseguir un nanocompuesto de altas prestaciones son: la dispersión, orientación del refuerzo y la interfase entre los nanorrefuerzos y la matriz. De estos factores nos centraremos en la dispersión.

El objetivo de la dispersión es tener una distribución homogénea de nanorrefuerzos en toda la matriz, sin que haya aglomerados de nanopartículas. Los agregados de nanopartículas no solo limitan las mejoras del refuerzo sobre la matriz sino que pueden incluso llegar a actuar como defectos disminuyendo las propiedades mecánicas del compuesto. De modo que intentaremos romper estos

aglomerados de nanopartículas en la medida de lo posible para conseguir que el refuerzo se disperse de manera homogénea e individual por toda la matriz.

Se pueden emplear distintos métodos para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz, los sistemas de dispersión de alta energía más utilizados son la dispersión por ultrasonidos (objeto de nuestro estudio), dispersión por cizalla de alta energía y la dispersión por agitación toroidal. En numerosos estudios se ha demostrado que los ultrasonidos producen una dispersión más uniforme que la agitación mecánica convencional.[9,10]

1.3.2 Dispersión por ultrasonidos:

Los nanomateriales se han convertido en un componente integral de productos tan diversos como filtros solares, revestimientos de alto rendimiento, o compuestos de plástico. La cavitación ultrasónica se utiliza para dispersar partículas de tamaño nano en líquidos, como agua, aceite, solventes o resinas.

La aplicación de ultrasonidos a los nanomateriales tiene múltiples efectos. El más obvio es la dispersión de materiales en líquidos a fin de romper los aglomerados de partículas. Para su dispersión se suele emplear un elemento sumergido en el fluido, la sonda o sonotrodo. Un elemento metálico (sonda) al que se transmite una vibración ultrasónica que genera una película de vapor formada por pequeñas burbujas. Cuando se produce el colapso del vapor (cavitación) por el incremento de presión, se origina una onda de choque capaz de disgregar los aglomerados de nanorrefuerzos.

Son necesarios métodos eficaces para romper las fuerzas de enlace de los aglomerados. Las investigaciones en diversas dispersiones de nanopartículas aglomeradas con un contenido de sólidos variable han demostrado la considerable ventaja de la sonicación en comparación con otras tecnologías, tales como mezcladores del estator del rotor, homogeneizadores de pistones, o métodos de molienda húmeda, por ejemplo, molinos de grano o molinos coloidales. El ultrasonido se puede aplicar en líquidos de alta o de baja viscosidad.[11]

Se denomina ultrasonidos, tanto al estudio como a la aplicación de una vibración de las partículas cuya frecuencia es superior al umbral superior de audición humana, 20000 Hz. Los ultrasonidos presentan fundamentalmente las

mismas propiedades físicas que las ondas sonoras, pero en base a su mayor frecuencia y, por tanto, menor longitud de onda se difractan en menor medida que las ondas sonoras audibles. Se transmiten a través de sustancias que manifiestan propiedades elásticas, ya sean sólidas, líquidas o gaseosas. Son más fácilmente reflejadas por superficies planas y mejor absorbidas por el aire; en consecuencia, no se transmiten a larga distancia. La velocidad de propagación de los ultrasonidos en el aire a la temperatura ambiente es igual a la de los sonidos audibles (343 m/s), mientras que la velocidad de propagación en un medio líquido, como el agua, es mayor, pudiéndose alcanzar un valor aproximado de 1500 m/s.

Generadores de ultrasonido: Hay diversas formas de clasificar los generadores ultrasónicos, las más comunes son en función de su frecuencia y en razón de la energía original que se les suministre.

Según su frecuencia tendríamos:

- Baja frecuencia (comprendidos entre 10 y 100 kHz). Utilizados en la limpieza, perforación, soldaduras, procesos químicos, etc.
- Media frecuencia (su rango abarca de 100 kHz a 10 MHz). Para usos terapéuticos.
- Alta frecuencia (desde 1 a 10 MHz). Sus aplicaciones principales se encuentran en medicina y aparatos de control no destructivos (por ejemplo, medida del flujo de líquidos o gases en tuberías).[12]

Según la energía que los origina:

- Generadores que usan un campo eléctrico: piezoeléctricos, electrostáticos, etc.
- Generadores que usan un campo magnético: magnetostrictivos, electromagnéticos, vibradores, etc.
- Generadores que usan energía mecánica: sirenas, emisores por frotamiento, etc.

En este estudio emplearemos un generador de ultrasonidos por efecto piezoeléctrico. Este efecto lo presentan algunos materiales que, al deformarse mediante una fuerza aplicada, se produce una polarización que genera un campo eléctrico. Inversamente si ese material se coloca entre dos placas de un condensador,

una fija y otra móvil, al aplicar una diferencia de potencial el espesor se modifica y cambia su forma al aplicar a los mismos una diferencia de potencial eléctrico.

La sonda es la pieza que genera los ultrasonidos. Está compuesta de una lámina de cristal piezoeléctrico en cuyas caras anterior y posterior lleva una fina película de plata formando los electrodos. El conjunto se rodea con un plástico amortiguador y todo ello se rodea con una carcasa metálica.

Cuando se aplica a los electrodos un voltaje alterno y sinusoidal, el cristal vibra, generando pulsos ultrasónicos, que son transmitidos al material al ponerse en contacto íntimo.[11]

Proceso de Cavitación por ultrasonidos: Cuando en un líquido se crean condiciones que conducen a una presión por debajo de la presión de vapor del líquido se forman burbujas localmente. Este fenómeno se conoce como cavitación. [13]

Al propagarse una onda acústica a través de un líquido, en su seno se crean zonas de compresión y de rarefacción, debido a que el movimiento vibratorio producido por la fuente emisora es comunicado a las moléculas del medio, cada una de las cuales transmite este movimiento a las partículas adyacentes antes de retornar, aproximadamente, a su posición inicial. Este continuo movimiento de partículas genera en ciertas zonas del líquido cambios en la presión (donde se da un cambio de presión positivo se denomina zona de compresión, y al contrario, donde se da un cambio de presión negativo se denomina zona de rarefacción). Si una presión negativa (P_c) (calculada como $P_c = P_{\text{acústica}} - P_{\text{hidrostática}}$) es lo suficientemente grande como para que la distancia entre moléculas exceda a la distancia molecular crítica, necesaria para mantener intacto el líquido, en el interior de éste se generaran vacíos; esto es, se formarán burbujas de cavitación. Expresado de otro modo, se producen burbujas de cavitación en el seno de un líquido cuando la P_c iguala a la presión de vapor (P_v) del líquido. Estas burbujas, llenas con vapor del disolvente en estado gas, son inestables y desaparecen en un instante, aproximadamente a los 10^{-6} s, debido al semiperíodo de compresión. El colapso que sufren las burbujas, causado por el período de compresión de las ondas ultrasónicas, forma poderosas ondas de choque, llamadas microcorrientes. Sin embargo, la consecuencia más importante es la liberación de energía en la zona de colapso de la burbuja, donde se alcanzan temperaturas máximas del orden de varios miles de grados K y presiones máximas del orden de los kilobares durante períodos de tiempo muy cortos [12], lo que

indudablemente, si se está trabajando con materiales orgánicos como las matrices de polímeros, puede tener lugar degradación local del material.

1.4 Objetivos:

Este trabajo pretende estudiar el efecto de los ultrasonidos en las propiedades de un nanocomposite de matriz de resina epoxy reforzado con nanopartículas de sílice.

Como objetivos más específicos se pueden considerar los siguientes:

- Preparación de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanopartículas de sílice.
- Utilización de ultrasonidos de alta potencia para la dispersión de las nanopartículas de sílice en la resina.
- Efecto de los ultrasonidos de alta potencia en la resina epoxy, en la mezcla DGEBA/sílice y en las propiedades del nanocomposite, a través de la evaluación de sus características físicas y mecánicas, como viscosidad de la mezcla DGEBA/sílice, temperatura de transición vítrea y reacción de curado.

Capitulo 2

Experimental

2.1 Materiales:

2.1.1 Nanopartículas de sílice:

Las nanopartículas que se han empleado se encuentran dispersas en N, N-dimetil acetamida (DMAC) en una concentración del 20%. La dispersión es completamente transparente.

La suspensión fue suministrada por la empresa NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

En la tabla siguiente se adjuntan algunas de las propiedades del disolvente DMAC

Tabla 2.1: Propiedades de la N,N-dimetil acetamida

Fórmula	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Densidad	0.94 g/cm ³ (a 20 °C)
Masa molar	87.12 g/mol
Punto de fusión	-20 °C
Punto de ebullición	165-166 °C
Presión de vapor	0.17 KPa (a 20 °C)
Viscosidad	1.02 mPa·s

2.1.2 Resina epoxi:

La resina empleada es la resina diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA). Fue suministrada por la empresa ALDRICH.

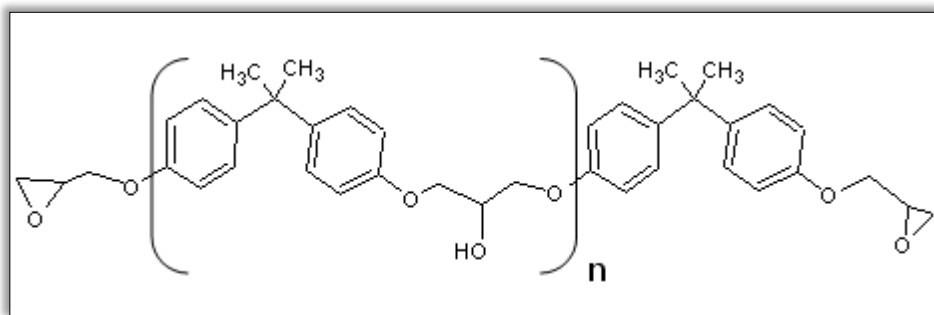


Figura 2.1: Resina epoxi DGEBA

En la siguiente tabla se adjuntan algunas de sus propiedades.

Tabla 2.2: Propiedades DGEBA

Fórmula	$(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3)_n \text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$
Masa molar	348 g/mol
Densidad	1.169 g/cm ³ (a 25 °C)
Peso equivalente	174 g/eq
Viscosidad	3.265* (a 25 °C)

*Medida experimentalmente en este trabajo

2.1.3 Endurecedor:

Como agente de curado se ha empleado m-xilendiamina, el cual ha sido suministrado por la empresa ALDRICH.

Algunas de sus características y estructura se adjuntan a continuación:

Tabla 2.3: Propiedades m-Xylylenediamine

Formula	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
Masa molar	136.19 g/mol
Pureza	99%
Densidad	1.032 g/cm^3 (a 25°C)
Punto de fusión	14°C
Punto de ebullición	274°C

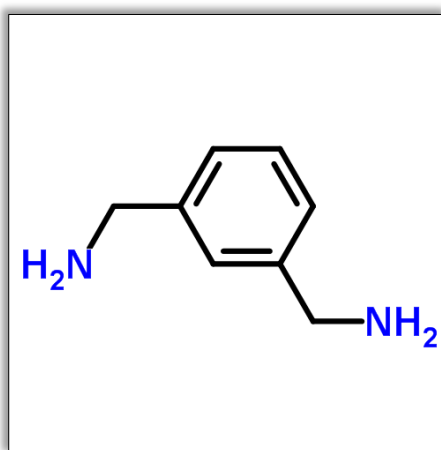


Figura 2.2: m-Xylylenediamine

2.2 Instrumentos y técnicas

2.2.1 Ultrasonidos

Fundamento teórico: El generador de ultrasonidos convierte 50/60 Hz de voltaje en energía eléctrica de alta frecuencia. Esta tensión alterna se aplica en unos cristales piezoeléctricos de cerámica en forma de disco que se encuentran en el interior del convertidor, causando que se expandan y contraigan con cada cambio de polaridad. Estas vibraciones mecánicas longitudinales de alta frecuencia son ampliadas por la sonda y transmitidas al líquido como ondas de alta y baja presión que se alternan. Las fluctuaciones de presión rompen las fuerzas de cohesión de las moléculas del líquido, separando el líquido y creando millones de micro burbujas o cavidades, que se expanden durante las fases de baja presión e implosionan violentamente durante las fases de alta presión. A medida que colapsan las burbujas se generan millones de ondas de choque microscópicas, remolinos y corrientes de chorro que se propagan al medio que las rodea. A pesar de que este fenómeno, conocido como cavitación, dura unos pocos segundos y la energía producida por cada burbuja es mínima, la energía que se acumula por la implosión de todas las cavidades es muy alta.

Nosotros emplearemos el generador de ultrasonidos para favorecer la dispersión de las nanopartículas de sílice en el DGEBA, rompiendo los agregados de nanopartículas mediante las ondas de choque formadas durante la cavitación. Esto es muy importante ya que al mejorar la dispersión aumentaremos el área de interacción de las nanopartículas con la matriz [14].

Instrumentación: En nuestro experimento hemos empleado el modelo Vibra Cell 750 de la compañía SONICS cuyas características más relevantes se incluyen en la siguiente tabla:

Tabla 2.4: Características Vibra cell 750

Potencia neta de salida (watts)	750
Frecuencia máxima de operación (KHz)	20
Diámetro sonda (mm)	13
Longitud sonda (mm)	136

A pesar de que las vibraciones ultrasónicas no son audibles para el ser humano, el procedimiento produce ruidos debidos a vibraciones del recinto contenedor de la muestra y del líquido por lo que se emplea una cabina para reducir el ruido. En la figura 2.3 se muestra una fotografía del equipo empleado.



Figura 2.3: Generador de ultrasonidos Vibra cell 750

Método operativo: En primer lugar se acondiciona la máquina de ultrasonidos. Lo primero es limpiar la sonda para evitar la contaminación de la muestra por posibles residuos de usos anteriores. La sonda se limpia con un papel impregnado en etanol y se lava exhaustivamente con acetona para eliminar los posibles restos de papel adheridos a la sonda.

Una vez la sonda está limpia se sumerge en un volumen de la muestra, previamente preparados en viales de vidrio. El volumen de muestra tiene que ser suficiente como para que la sonda penetre bien en esta. Por último se selecciona la amplitud y los tiempos de sonicado deseados.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*)

Fundamento teórico: Uno de los métodos más utilizados para medir propiedades térmicas en polímeros es la calorimetría en sus variantes denominadas calorimetría diferencial de barrido, DSC, o análisis térmico diferencial, DTA, también conocidas como DSC de potencia compensada y DSC de flujo de calor respectivamente. Estos métodos presentan como ventajas la rapidez en la medida y la pequeña cantidad de muestra necesaria.

- DSC de flujo de calor: consiste en una célula que contiene los soportes de la muestra y la referencia separados por un puente que actúa como una fuga de calor, rodeada por un bloque que está a temperatura constante. El bloque contiene el calentador, los sensores y los soportes.

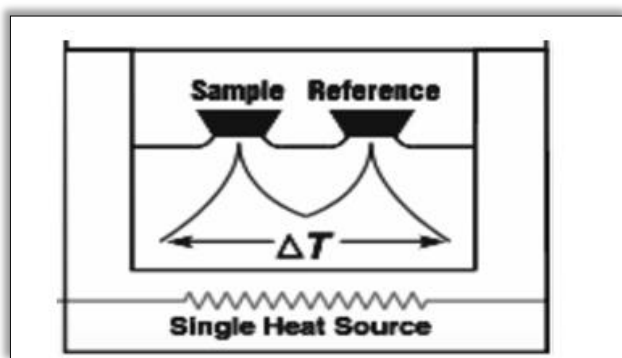


Figura 2.4: Esquema DSC de flujo de calor

- DSC de potencia compensada: a diferencia del DSC de flujo de calor que se basa en un único calentador, en el DSC de potencia compensada la muestra y la referencia se sitúan en dos soportes separados e idénticos, cada uno con su propio calentador y sensor. Ambos huecos se sitúan en un bloque común que se mantiene a la misma temperatura.

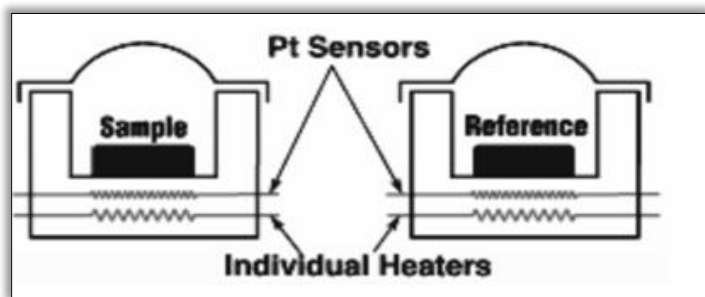


Figura 2.5: Esquema DSC de potencia compensada

El método empleado en nuestro estudio es el DSC por lo que profundizaremos en él y no explicaremos el DTA.

En el método DSC, una pequeña cantidad de muestra problema es introducida y sellada en una capsula, normalmente de aluminio y colocada en un pequeño crisol metálico. En otro crisol metálico se coloca otra capsula, que se toma como referencia, del mismo material empleado en la muestra problema. Esta capsula puede colocarse vacía, como en nuestro caso, o rellena de un material inerte, que no sufre ninguna transición térmica en el intervalo de temperaturas de interés para realizar en análisis. Los crisoles de la muestra y la referencia son calentados individualmente y se registra la temperatura de ambos también de manera individual. La muestra problema y la de referencia es mantenida a la misma temperatura mediante un ajuste automático de la potencia calorífica, mientras ambas son enfriadas o calentadas a una velocidad constante. En cada instante se registra una señal proporcional a la diferencia entre la potencia calorífica suministrada a la muestra y a la referencia. A partir de esta señal y de la velocidad de calentamiento puede calcularse la capacidad calorífica de la muestra, tras adecuados calibrados del instrumento.

En la siguiente figura se muestra el termograma típico de un polímero semicristalino [5,11].

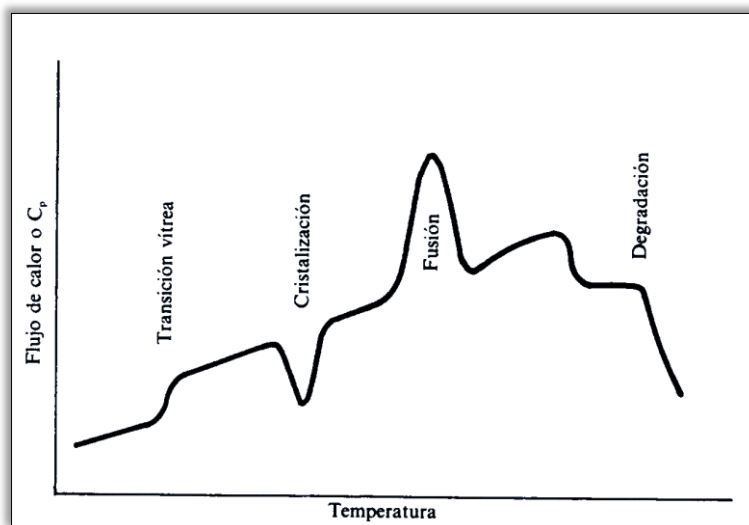


Figura 2.6: Termograma polímero semicristalino

Cuando se alcanza la región de temperaturas correspondiente a la transición vítrea (T_g), se requiere un incremento en el flujo de calor de la muestra para compensar el cambio brusco en la capacidad calorífica sufrido por la muestra y mantener así la muestra y la referencia a la misma temperatura. El cambio de nivel en el termograma es proporcional a la diferencia de capacidad calorífica, ΔC_p , de la muestra antes y después de la transición vítrea.

Tras pasar la transición vítrea el polímero adquiere movilidad y en algunos casos puede cristalizar desprendiendo calor. Por tanto, en esa región de temperaturas, el flujo de calor que se envía a la muestra debe ser menor que el flujo de calor que se envía a la referencia, a fin de mantener ambas a la misma temperatura. La diferencia entre los dos flujos de calor a lo largo del tiempo que dura el evento térmico produce un pico, cuya área es proporcional a la entalpía de cristalización. A temperaturas más altas ocurre la fusión de las zonas cristalinas que es un proceso endotérmico. Por tanto, el flujo de calor hacia la muestra es más alto que hacia la referencia y se obtiene un pico en sentido opuesto al anterior. El área bajo dicho pico endotérmico es proporcional a la entalpía de fusión. [5]

Instrumentación: El equipo empleado es el Mettler Toledo DSC. El cual podemos ver en la siguiente figura:



Figura 2.7: DSC

Método operativo: Introduciremos la muestra sobre la que queremos realizar el ensayo en una capsula de aluminio. Tapamos la capsula con una tapa previamente perforada, para facilitar la salida de los gases generados durante el ensayo. Sellamos la capsula con una prensa como la que se muestra en la figura 2.8, y la colocamos en el DSC. Como referencia se utiliza una capsula vacía de igual características que la utilizada para la muestra. Tras colocar cada capsula, muestra y referencia, en su correspondiente pocillo (figura 2.9) se coloca la tapa y se realiza el ensayo.



Figura 2.8: Prensa



Figura 2.9: Pocillo para muestras DSC

2.2.3 Viscosímetro

Fundamento teórico: La IUPAC define la reología como el estudio del flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Los ensayos reológicos son una herramienta básica en múltiples campos como el procesado de materiales poliméricos o la caracterización de suspensiones con partículas cerámicas.

Los reómetros son equipos que miden la viscosidad del fluido, η , en función del ritmo de cizalladura, $\dot{\gamma}$, cuando se somete al material a una tensión cortante τ . En líquidos newtonianos, la relación entre estas dos magnitudes es lineal y el coeficiente que las relaciona es la viscosidad tal como se indica en la siguiente expresión: $\tau = \eta \dot{\gamma}$

En los fluidos no newtonianos, la viscosidad es una función de la velocidad de cizalla $\eta = f(\dot{\gamma})$, y puede aumentar cuando $\dot{\gamma}$ aumenta, en cuyo caso el fluido es dilatante, o disminuir, comportamiento denominado pseudoplástico. En la figura 2.10 podemos ver una clasificación de los fluidos en función de sus diferentes características reológicas.

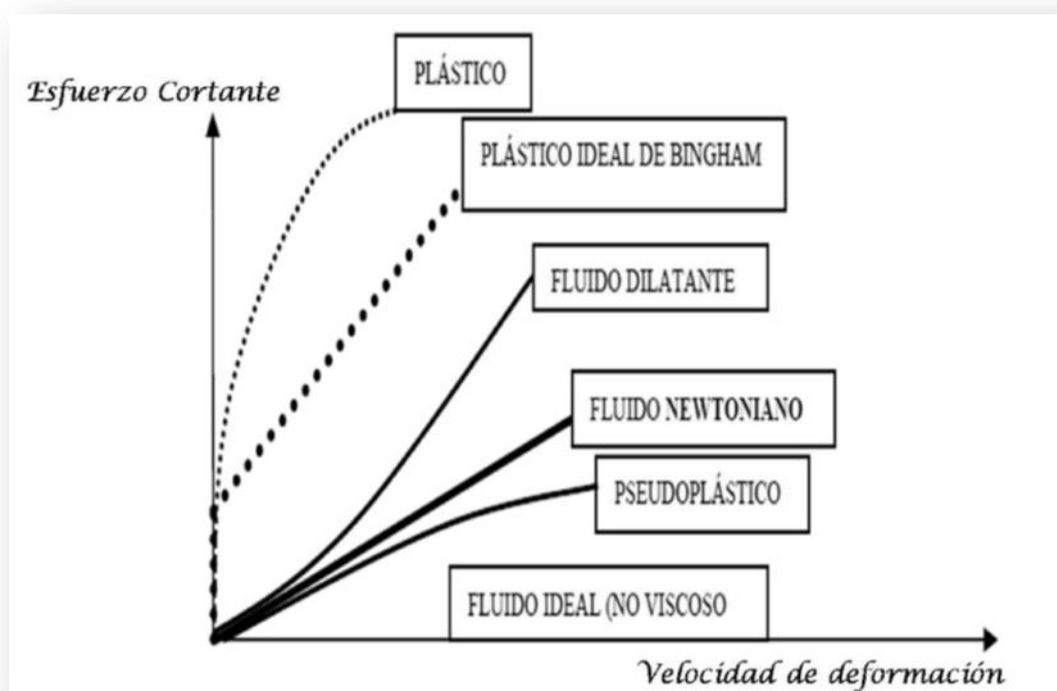


Figura 2.10: Clasificación de los fluidos.

La viscosidad aparente (η_a) se define como el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de cizalladura. La mayor parte de los materiales poliméricos y suspensiones cerámicas presentan un comportamiento pseudoplástico en el que en un rango amplio γ se obtiene una dependencia potencial de τ respecto a γ . En ese caso la viscosidad aparente es: $\eta_a = m \gamma^{n-1}$, donde m es la consistencia y n el índice de potencia.

Los reómetros más comunes se pueden clasificar en reómetros por presión, como el reómetro capilar, y los basados en fuerzas de arrastre. Los sistemas de arrastre permiten estimar la viscosidad para velocidades de cizalladura de 10^{-3} hasta 10^{-1} s^{-1} y, por lo tanto, son complementarios a los de tipo capilar que proporcionan la viscosidad con ritmos de cizalladura entre 1 y 10^5 s^{-1} .

Como en nuestro ensayo emplearemos un reómetro de arrastre nos centraremos en estos, dejando de lado los reómetros por presión.

Dentro de los reómetros de arrastre, las configuraciones más empleadas son las de cilindros concéntricos, cono-placa y placa-placa.

Nos centraremos en la configuración cono-placa ya que es la que emplearemos en el ensayo.

Reómetros cono-placa: su funcionamiento se basa en la cizalla presente en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo (α) entre ambos muy pequeño. Los sistemas cono-placa son adecuados para muestras con una alta viscosidad y volumen pequeño. El ángulo del cono, entre 1° y 4° , se elige de manera que el cociente entre la velocidad angular y la distancia a la placa sea constante en cualquier punto con lo que se asegura que la velocidad de cizalla es constante desde la punta del cono hasta el radio exterior. Una de sus posibles limitaciones es la posible presencia de un flujo radial que afecta al régimen laminar y desplaza el fluido hacia el exterior. La separación mínima entre placas limita el tamaño máximo de las partículas que se puede medir cuando se caracteriza una suspensión. Todos los instrumentos de cono-placa permiten extraer el cono para un cambio de la muestra, lo que facilita en muchos casos la limpieza del mismo, siendo ésta, junto con la pequeña cantidad de muestra necesaria las principales ventajas que presentan este tipo de equipos. En la figura 2.11 podemos ver el esquema de un reómetro cono-placa [16].

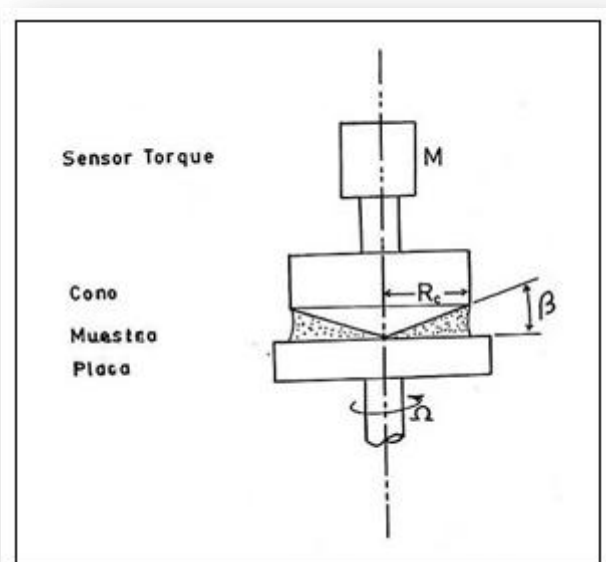


Figura 2.11: Esquema reómetro cono-placa

Instrumentación: El equipo empleado es el Bohlin CVR Rheometer, figura 2.12. Es necesario que durante el ensayo la temperatura de las muestras permanezca constante, para lo cual se utilizamos un baño termostático de agua que regula la temperatura del plato y la mantuvo constante a 25 °C (figura2.13).



Figura 2.12: Bohlin CVR Rheometer



Figura 2.13: Calentador de agua

Método operativo: En primer lugar elegimos el cono que vamos a emplear para realizar el ensayo. Una vez elegido el cono y situado este en el reómetro pasamos a limpiar el equipo para evitar que nuestras muestras se contaminen con residuos de ensayos anteriores. Cuando hemos limpiado tanto el cono como el plato donde irá la muestra, con acetona, realizamos un cero y le indicamos la altura máxima a la que queremos que baje el cono. Finalmente se deposita la muestra en el plato. Es muy importante que la cantidad de muestra depositada sea la adecuada (figura 2.14), una cantidad excesiva o muy pequeña nos daría resultados erróneos.

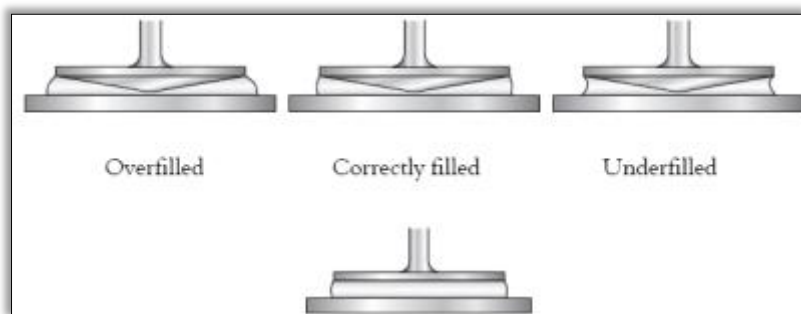


Figura 2.14: Clasificación de la medida de la viscosidad en función de la cantidad de muestra

Finalmente introduciríamos los parámetros de nuestro ensayo y lo llevamos a cabo.

2.2.4 Espectroscopia infrarroja (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

Fundamento teórico: Las técnicas espectroscópicas sirven principalmente para determinar la composición química de un material, tanto a nivel de compuestos como de elementos, y se basan en la absorción o la emisión de la radiación electromagnética. La información que proporcionan respecto a la estructura molecular y grupos funcionales permite identificar el tipo de material, la composición de mezclas o las trazas de impurezas o aleantes.

Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula [17].

La espectroscopia de infrarrojo se basa en las vibraciones internas de los átomos y las moléculas, que presentan frecuencias en la región del infrarrojo cercano (10000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) o medio (4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}) del espectro electromagnético (figura 2.15). Mediante un fenómeno de resonancia, cada material absorbe de la radiación incidente las frecuencias que corresponden a sus vibraciones atómicas y moleculares y transmiten todas las demás. Por lo tanto, dado que las frecuencias son específicas de cada enlace químico y del grupo funcional, esta técnica permite identificar materiales, particularmente polímeros. Además, la intensidad de los picos de absorción está relacionada con la concentración de las especies, lo que permite realizar un análisis cuantitativo. La principal limitación es que esta técnica no es muy adecuada en el caso de materiales inorgánicos.

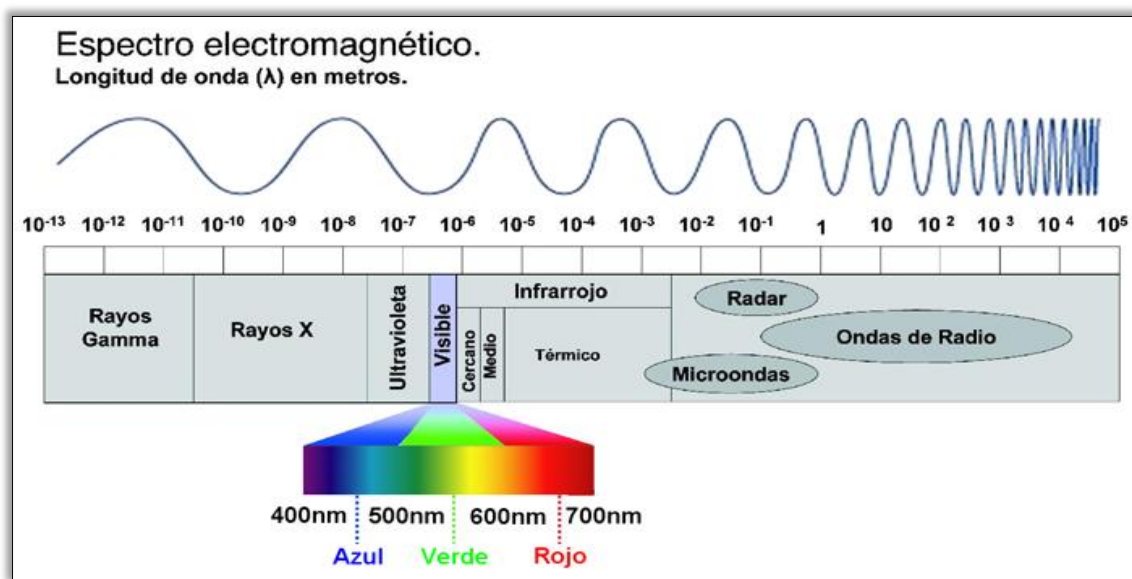


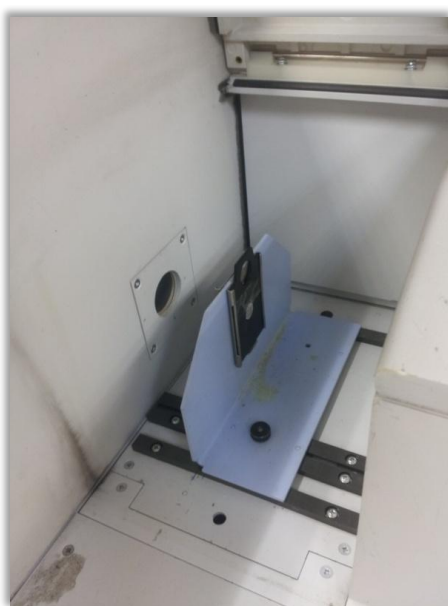
Figura 2.15: Espectro electromagnético

Existen dos variantes dependiendo de que la medida se haga por transmisión o por reflexión. En el caso de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se mide por transmisión. Esta técnica se utiliza también con materiales en forma de polvo para lo que se fabrican pastillas de KBr que es transparente a los infrarrojos. Por reflexión existen dos técnicas, la ATR que utiliza reflexión total y el DRIFT que utiliza la reflectancia difusa y que sirve para estudiar la superficie de materiales rugosos [16].

En un espectro típico se representa el % T (transmitancia) frente al número de ondas expresado en cm^{-1} ($1/\lambda$ que es proporcional a la frecuencia ν y por tanto a la energía $E = h\nu$) y se observan absorciones de distinta intensidad en el intervalo en estudio. En el análisis cuantitativo es más común representar Absorbancia frente a número de ondas [17].

Instrumentación: Se empleó un espectrómetro FT-IR Spectrum GX de Perkin-Elmer (figura 2.16)

Y el programa empleado fue el Spectrum 2.0.



Figuras 2.16: FT-IR Spectrum GX

Método operativo: En primer lugar preparamos las pastillas de KBr. Cuando tenemos la pastilla de KBr realizamos un *background* con la misma para tener un blanco. El *background* consiste en realizar un ensayo en las mismas condiciones en las que ensayaremos la muestra pero, con la pastilla de KBr pura, es decir, sin muestra. De este modo el programa medirá la absorbancia de la pastilla y de cualquier otro elemento que se encuentre en el camino óptico, humedad, polvo, etc. Cuando realicemos el ensayo sobre la muestra el programa restará automáticamente los datos recogidos en el *background* a los datos de la muestra. A continuación depositamos una pequeña cantidad de muestra sobre la misma pastilla con la que hicimos el blanco y se extiende sobre su superficie de modo que quede una capa lo más fina y uniforme

posible. Hecho esto podemos introducir la muestra en el equipo y proceder a la toma de medidas.

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*)

Fundamento teórico: El microscopio electrónico de barrido cuyo esquema se presenta en la figura 2.17, obtiene imágenes estructurales barriendo repetidas veces la superficie de la muestra con un haz de electrones muy estrecho ($\approx 1 \mu\text{m}$ de diámetro). Ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios. Se denominan electrones secundarios a los electrones expulsados de la superficie del material por la fuerza de la colisión con los electrones primarios del haz de electrones. Los electrones se generan mediante un cañón de electrones; un esquema del tipo más común se muestra en la figura 2.18 y consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1 mm y está doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 .

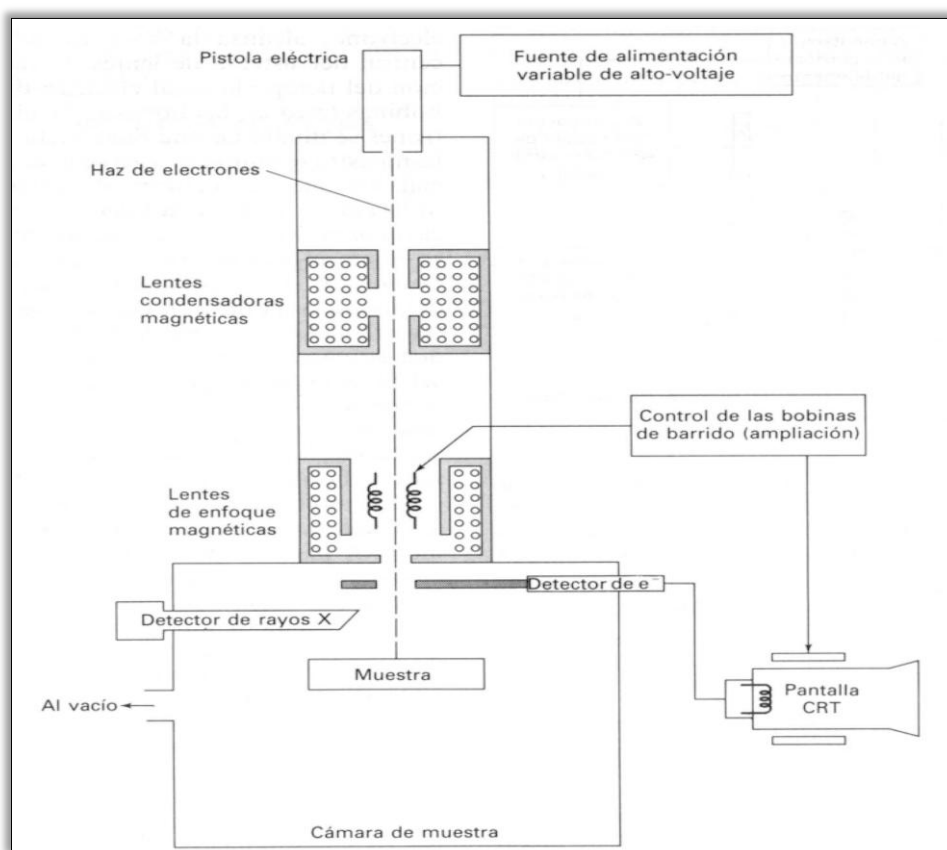


Figura 2.17: Esquema de SEM. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002)].

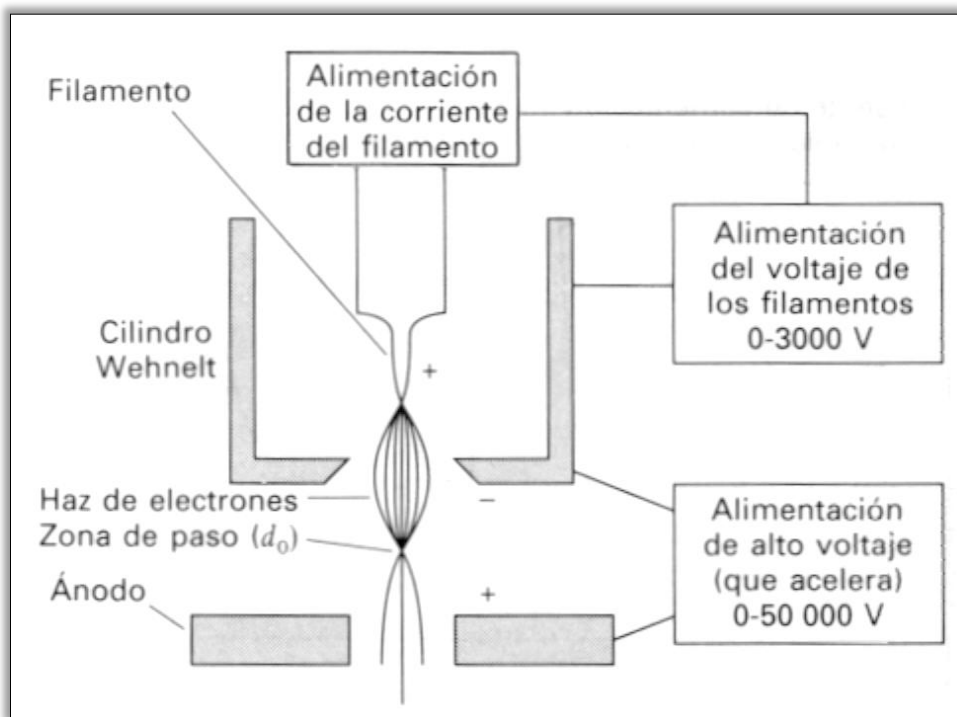


Figura 2.18: Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno. Figura tomada de: D.A.Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002)].

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, que se muestra en la figura 2.18 sirven para reducir la imagen en la zona de paso ($d_0 = 10 - 50$ mm) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensador, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, las bobinas X), el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y en este caso) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X.

Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones.

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.

La señal del haz de electrones secundarios se observa en una pantalla de televisión, cuyo tiempo de barrido esta sincronizado con el del haz de electrones que barre la superficie de la muestra.

La amplificación que se puede obtener con el SEM está limitada por el diámetro del haz de electrones, y es muchísimo mayor que la que proporciona un microscopio óptico. Lo importante de la imagen proporcionada por este microscopio es que parece una imagen visual de la pieza tridimensional. El microscopio electrónico de barrido es especialmente útil para realizar inspecciones de borde de grano. La profundidad de

campo del SEM permite observar superficies irregulares a diferencia del microscopio óptico que exige superficies planas y pulidas. Además de lo conveniente de no tener que pulir la muestra, una superficie de fractura irregular puede revelar mucha información acerca del mecanismo de fractura. Por otra parte el SEM también permite monitorizar variaciones en la composición química a escala microestructural. Además de producir electrones secundarios, el haz de electrones incidente del microscopio electrónico de barrido genera rayos X de longitud de onda característica que permite identificar la composición elemental del material de estudio.

El proceso de producción del espectro característico, puede esquematizarse del modo siguiente:

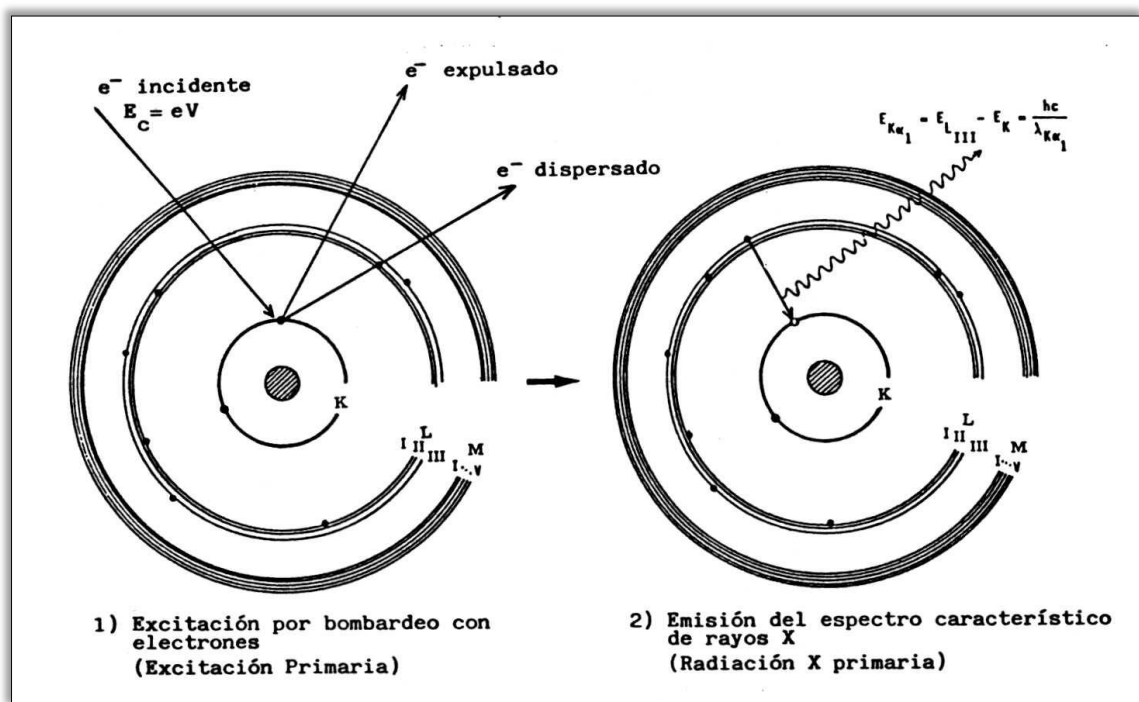


Figura 2.19: Producción del espectro característico de rayos X. Figura tomada de: ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Excitación: el choque de un electrón incidente (procedente del cátodo) con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X. A esta excitación producida por el bombardeo de partículas se la denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se la llama radiación X primaria. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de los electrones permite minimizar los problemas asociados con la generación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras del calor, lo que minimiza la probabilidad de su degradación térmica. Desafortunadamente, muchos especímenes orgánicos y muchas muestras minerales son no conductores. Por ello se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada obtenida por el método conocido como “*sputtering*” o por evaporación a vacío [2,18].

Instrumentación: Para realizar el recubrimiento se empleó un equipo Polaron SC 7610 sputter coater de la compañía FISON Instruments como el que se muestra en la figura 2.20. El microscopio empleado para el análisis es el Philips XL30. Este modelo permite una captura de la imagen con gran variedad de aumentos, así como varios voltajes. En la figura 2.21 podemos observar algunos de sus componentes:



Figura 2.20: Polaron sc 7610 sputter coater

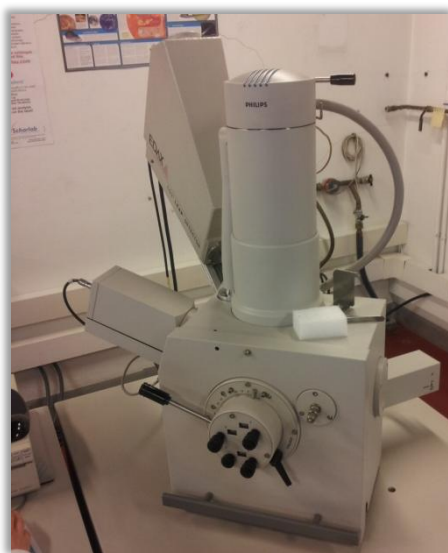


Figura 2.21: SEM

Método operativo: En primer lugar colocamos las muestras en unos soportes circulares especiales. Para que la muestra quede sujeta en el soporte se emplea una cinta de carbono con doble cara adhesiva. Colocamos las muestras de canto y con la zona fracturada mirando hacia arriba ya que las imágenes que queremos obtener son de la fractura.

Una vez tenemos las muestras en los soportes introducimos en el equipo de sputtering para su recubrimiento con Au. En la figura 2.22 vemos un esquema del proceso de recubrimiento:

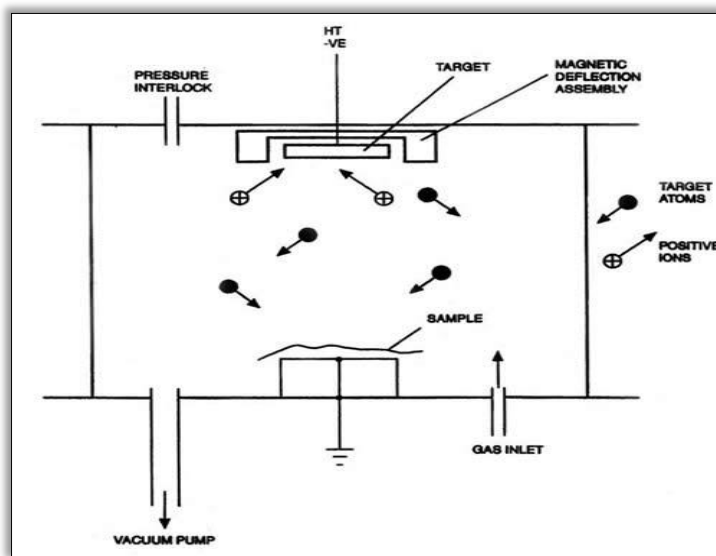


Figura 2.22: Esquema proceso de sputtering

Primero se hace el vacío mediante una bomba conectada a la cámara de sputtering. Después se abre una botella de Argón (Ar) también conectada a la cámara. La idea es generar un plasma de iones Ar^+ a partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre la muestra, que hace de ánodo y un cátodo. Dichos iones se aceleran y chocan con el cátodo o polo negativo arrancando átomos de éste, en nuestro caso de Au, de manera que caen a la muestra por gravedad recubriéndola.

Una vez recubiertas podemos introducirlas en el microscopio para proceder a su análisis

2.3 Procedimientos

2.3.1 Preparación de las mezclas DGEBA/sílice:

En primer lugar se añade 50g de DGEBA en un matraz previamente tarado. Después se diluye con 50g de DMAC para reducir la viscosidad de la resina. Bajo agitación (mediante un agitador en el interior del matraz) se añade poco a poco la suspensión de nanopartículas de sílice con una pipeta, hasta alcanzar la composición de sílice deseada. La eliminación del disolvente se lleva a cabo a vacío y 80 °C. (figura 2.23)



Figura 2.23: Línea de vacío

Tras eliminar el disolvente tenemos un porcentaje en peso de nanopartículas del 16.8%, el cual es muy elevado. Como se aprecia en la figura 2.24 el compuesto

formado demasiado denso como para trabajar con él por lo que procedemos a rebajar el porcentaje en peso de sílice.



Figura 2.24: Mezcla DGEBA/sílice con un porcentaje en peso de sílice del 16.8%

Para reducir el porcentaje en peso de sílice primero disolvemos el DGBEA en cloroformo y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente 2 días. Cuando se disolvió todo el compuesto añadimos DGEBA hasta alcanzar el porcentaje en peso de nanopartículas deseado. Queríamos reducir el porcentaje de sílice a la mitad por lo que se añadió 75.2g de resina y llevamos la disolución a la línea de vacío para eliminar el cloroformo. Comenzamos a una temperatura de 35 °C ya que el cloroformo se elimina más fácilmente que el DMAC y poco a poco se aumentó la temperatura hasta 65 °C. Tras evaporarse el cloroformo la mezcla resultante posee un 7.5% en peso de nanopartículas de sílice.

Durante este proceso la disolución, que antes era transparente, se volvió turbia, debido a que se formaron aglomerados, que posteriormente con ultrasonidos desaparecerán.

En la siguiente figura podemos apreciar la diferencia de color entre la resina DGEBA pura (derecha) y con nanopartículas (izquierda).



Figura 2.25: DGEBA vs DGEBA/silice

Una vez preparado la mezcla DGEBA/silice lo almacenamos en 5 viales para su posterior ensayo. Del mismo modo preparamos 8 viales con DGEBA. Cada vial llevará asociado un código para saber en todo momento con que muestra estamos trabajando. Los códigos de las muestras de DGEBA serán de la forma MX y los de DGEBA con nanopartículas de sílice de la forma NSX.

Tabla 2.5: Código de las muestras

Tipo de muestra	Código
DGEBA	<u>MX</u>
DGEBA + SÍLICE	<u>NSX</u>

2.3.2 Aplicación de ultrasonidos

El objetivo de nuestro trabajo es analizar cómo afectan los ultrasonidos de alta potencia a las propiedades de nuestro nanocomposite para lo cual primero aplicamos distintos tiempos de ultrasonido a las distintas muestras tanto de DGEBA como las mezclas DGEBA/silice después se estudiaron los efectos de los ultrasonidos en el DGEBA curado con m-xilendiamina, con y sin nanopartículas en el DSC, viscosímetro, FT-IR y finalmente en el SEM.

Sonicamos un total de 11 muestras, 7 de DGEBA y 4 de DGEBA con sílice. En ambos casos se alternaron ciclos de sonicado (ciclo ON) de 5s con ciclos de descanso (ciclo OFF) de 59s. El motivo de alternar ciclos On con ciclos OFF es que a medida

que las muestras absorben energía se calientan y pierden viscosidad, cuando la viscosidad es muy baja la vibración de la sonda provoca que las muestras se salgan del vial. De modo que los ciclos OFF sirven para que la muestra se enfríe. A pesar de los ciclos de descanso a partir de los 20s de sonicado las muestras no conseguían enfriarse durante los ciclos OFF lo suficiente por lo que era necesario enfriarlas en una cama de hielo durante unos minutos. Todos los ensayos se realizaron con una amplitud del 70%.

En la tabla siguiente se muestran los distintos tiempos totales de sonicado para las distintas muestras:

Tabla 2.6: Tiempos de sonicado

Muestra	Tiempo de sonicado (s)
M	0
M1	10
M2	15
M3	20
M4	30
M5	40
M6	60
M7	300
NS	0
NS1	10
NS2	20
NS3	30
NS4	60

Los estudios posteriores se realizaron sobre estas muestras por lo que los códigos de estas se mantendrán durante todo el trabajo.

2.3.3 Determinación de la T_g del DGEBA:

Con las mezclas preparadas y las muestras sonicadas comenzamos a estudiar el efecto de los ultrasonidos.

El primer análisis que se realizó fue el efecto de los ultrasonidos en la temperatura de transición vítrea del DGEBA sin curar. La T_g de las muestras se calculó a partir de termogramas obtenidos en el DSC. Se realizaron dos barridos a las muestras, con el primer barrido eliminamos la historia térmica de la muestra y con el segundo determinamos la temperatura de transición vítrea.

El programa realizado se muestra a continuación:

- Isotermo: inicialmente se mantuvo la muestra durante 1 min a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Dinámico en calentamiento (1^{er} barrido): se calienta la muestra de -40 hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, donde se mantuvo 1 min
- Dinámico en enfriamiento: a continuación se enfría hasta $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y se mantiene otro minuto
- Dinámico en calentamiento (2nd barrido): finalmente vuelve a calentarse hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3.4 Curado de las muestras:

El primer paso para realizar el curado es añadir el endurecedor (m-xilendiamina) en cantidades estequiométricas al DGEBA o a la mezcla DGEBA/sílice. Para ello pesamos una pequeña cantidad de muestra y calculamos la cantidad de endurecedor necesaria. La relación de estequiométrica (r_{eq}) entre la resina y el endurecedor es próxima a la unidad:

$$0.98 < r_{eq} = \frac{n^{eq} \text{ DGEBA}}{n^{eq} \text{ MXDA}} < 1.02$$

Para el cálculo de la cantidad de m-xilendiamina necesaria las muestras con un 7.5% en peso de nanopartículas de sílice debemos tener en cuenta que solo el 92.5% del peso de la muestra es de resina. Sabemos que la masa molar del DGEBA empleado es igual a $M_n = 348\text{ [g/mol]}$, y que por tanto su peso equivalente es $M_{eq} = 174\text{ [g/eq]}$.

Por lo tanto el nºeq DGEBA se calcula de la siguiente manera:

- Muestras DGEBA:

$$\frac{\text{Peso de la muestra [g]}}{174 \left[\frac{g}{eq} \right]} = n^{eq} DGEBA$$

- Muestras DGEBA/Sílice:

$$\frac{\text{Peso de la muestra [g]} \times 0.925}{174 \left[\frac{g}{eq} \right]} = n^{eq} DGEBA$$

Sabiendo el nºeq DGEBA y que la masa molar de la amina es de $M_n = 136$ [g/mol] y que por ello su peso equivalente es $M_{eq} = 34$ [g/eq], calculamos los gramos que necesitamos añadir de amina:

$$n^{eq} DGEBA \times 34 \left[\frac{g}{eq} \right] = g \text{ amina necesarios}$$

En la tabla 2.7 se recogen las relaciones de equivalencia obtenidas para las distintas muestras.

Tras añadir el endurecedor a la muestra la mezclamos bien con una espátula, debemos asegurarnos de que mezclamos perfectamente de modo que la composición de la mezcla sea homogénea en todo el volumen. Una vez mezclado añadimos entre 10-15mg de la mezcla en una capsula de aluminio. Tras sellar la cápsula la introducimos en el DSC y procedemos al ensayo de curado.

El curado consistió en un ensayo isoterma seguido dos ensayos dinámicos. En el ensayo isoterma se calienta inicialmente la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo, mientras que en el dinámico la muestra se somete a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante.

Los pasos de ambos ensayos se muestran a continuación:

- Calentamiento de las muestras de 40 a 80 °C a una velocidad de 100 °C/min
- Isothermo a 80 °C durante 1h
- Enfriamiento hasta 40 °C a la misma velocidad, donde se mantuvo 1min
- Dinámico de calentamiento de 40 a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min
- Dinámico de enfriamiento hasta 40 °C a una velocidad de 100 °C/min, permaneció 2 min
- Dinámico de calentamiento de 40 a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min
- Dinámico de enfriamiento hasta 40 °C a una velocidad de 100 °C/min.

Las cápsulas de las muestras curadas se almacenaron para su posterior análisis en el SEM.

Tabla 2.7: Relaciones de equivalencia DGEBA/MXDA

Muestra	DGEBA(g)	MXDA(g)	n°eq DGEBA	N°eq MXDA	req
M	0.6054	0.117	3.4793	3.4588	1.00
M4	0.6356	0.124	3.6528	3.6470	1.00
M6	0.6087	0.120	3.4982	3.5294	0.99
M8	0.6097	0.119	3.5040	3.5470	0.98
NS	0.5688	0.111	3.2689	3.2647	1.00
NS1	0.5624	0.108	3.2321	3.1764	1.01
NS2	0.6132	0.120	3.5241	3.5294	0.99
NS3	0.5799	0.112	3.3327	3.2941	1.01
NS4	0.5750	0.113	3.3045	3.3235	0.99

2.3.5 Medida de la viscosidad:

Uno de los posibles parámetros influenciados por la aplicación de ultrasonidos es la viscosidad de la muestra. Para ver si esta se había visto afectada realizamos una medida de la misma en un viscosímetro o reómetro de arrastre de configuración cono-placa.

El procedimiento seguido fue el siguiente. En primer lugar se seleccionó el cono con el que se iba a realizar el ensayo, en nuestro caso como la cantidad de muestra a

ensayar iba a ser pequeña empleamos un cono con un ángulo de 2° y un diámetro de 20 mm (CP $2^\circ/20\text{mm}$). Una vez elegido el cono y situado este en el reómetro pasamos a limpiar el equipo para evitar que nuestras muestras se contaminasen con residuos de ensayos anteriores. Una vez limpiado tanto el cono como el plato con acetona, realizamos un cero y le indicamos la altura máxima a la que queremos que baje el cono. La altura máxima depende de la configuración elegida, a la nuestra que es CP $2^\circ/20\text{mm}$ le corresponde una distancia mínima entre el cono y la placa de $70\text{ }\mu\text{m}$. Después se procede a depositar la muestra en el plato.

Finalmente introducimos los parámetros de nuestro ensayo. Se tomaron 20 medidas de cada muestra y la velocidad de cizalla fue aumentando de 5 s^{-1} hasta 1000 s^{-1} .

2.3.6 Obtención de bandas de absorción infrarroja:

Para comprobar si los ultrasonidos habían afectado a la composición química de las muestras se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja.

El primer paso para realizar este análisis es preparar las pastillas de bromuro potásico sobre las que se depositan unas gotas de muestra. Es importante que el KBr este seco por lo que mantuvo en una estufa a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h, antes de utilizarlo. Una vez estuvo seco pesamos 120mg de KBr y lo depositamos en un troquel como el que se muestra en la siguiente figura:



Figura 2.26: Troquel para preparado de pastillas de KBr

Llevamos el troquel con el KBr a una prensa hidráulica (figura 2.27) donde fue sometido a 100 bares (bar) de presión durante 2 min. Después sacamos el troquel de la prensa, y sacamos la pastilla de KBr. La pastilla resultante se puede ver en la figura 2.28., transparente y con un espesor de 1mm.

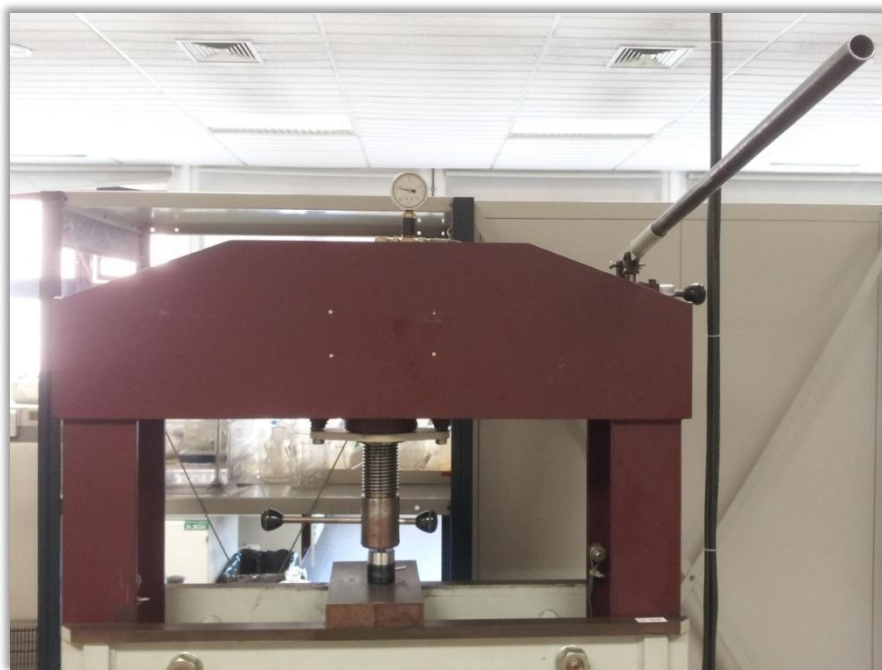


Figura 2.27: Prensa hidráulica



Figura 2.28: Pastilla de KBr

Con las pastillas de KBr preparadas el ensayo se podía llevarse a cabo. Tras hacer el *background* depositamos una pequeña cantidad de muestra sobre la pastilla y la esparcimos bien de modo que quedase una capa lo más fina y uniforme posible. Finalmente se introducía la pastilla con la muestra a estudiar en el portamuestra. Las condiciones del ensayo realizado se muestran a continuación:

- Rango de frecuencias del análisis: $4000-400\text{ cm}^{-1}$
- Número de barridos: 10
- Resolución espectral: 2 cm^{-1}
- Intervalo: 0.5 cm^{-1}

2.3.7 Observación en el microscopio electrónico de barrido:

Como se mencionó en el apartado 2.3.5 las muestras curadas se observaron en el SEM con la finalidad de analizar la medida en que los ultrasonidos habían afectado a la respuesta mecánica y morfología de las muestras curadas y el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz.

Lo que nos interesa observar es la superficie de fractura por lo que fue necesario realizar una fractura frágil con la ayuda de nitrógeno líquido. Las probetas a ensayar fueron las mismas muestras que las utilizadas en el curado por DSC. Lo primero que hicimos fue extraer las muestras de las capsulas de aluminio. En la figura 2.29 podemos ver el aspecto de una muestra curada extraída de su cápsula de aluminio.

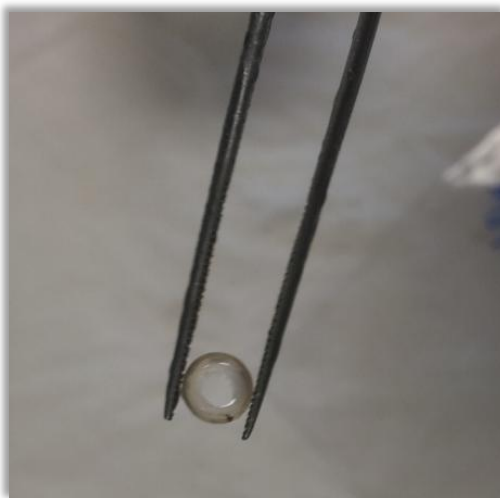


Figura 2.29: Muestra curada

Una vez extraídas las muestras de las capsulas procedimos a su fractura. Al ser la matriz de nuestras muestras una resina las tuvimos que introducir en nitrógeno líquido para fragilizarlas y poder fracturarlas sin deformación plástica.

Como nuestras muestras no eran conductoras realizamos un recubrimiento con una película delgada de oro (Au) en el equipo de recubrimiento (*sputtering*). Finalmente se introdujeron en el microscopio. En la figura 2.30 se pueden observar las muestras ya fracturadas, recubiertas y sobre sus soportes listas para ser observadas al microscopio.



Figura 2.30: Muestras SEM

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se va a realizar un análisis de los resultados obtenidos en los ensayos realizados, comentados en el capítulo anterior.

3.1 Análisis de la sonicación:

Como se explicó en el capítulo experimental, en este primer ensayo aplicamos ultrasonidos al DGEBA y a las mezclas DGEBA/sílice con el fin de analizar si estos degradan la muestra, si la presencia de sílice aumenta el efecto y de ser así en qué medida. En estudios previos se ha demostrado como los ultrasonidos degradan los polímeros termoplásticos[19]. A continuación se muestran una tabla resumen con las condiciones y los resultados obtenidos:

Tabla 3.1: Resultados de la sonicación

MUESTRA	PESO (g)	TIEMPO (s)	ENERGIA (J)
M1	12.017	10	1445
M2	12.0055	15	1661
M3	12.008	20	2174
M4	12.0385	30	3321
M5	12.0326	40	4515
M6	12.0142	60	4699
M8	11.4332	300	37453
NS1	10.9353	10	1518
NS2	11.6541	20	3037
NS3	107301	30	3934
NS4	9.4227	60	7241

La Energía en julios que aparece en la tabla, es un dato que proporciona el equipo después de cada ensayo, y está relacionada con la energía que disipada

En la siguiente gráfica se han representado los puntos para los cuales los tiempos de sonicación son los mismos, con el fin de comparar la energía absorbida por el DGEBA y la absorbida por la suspensión DGEBA/sílice:

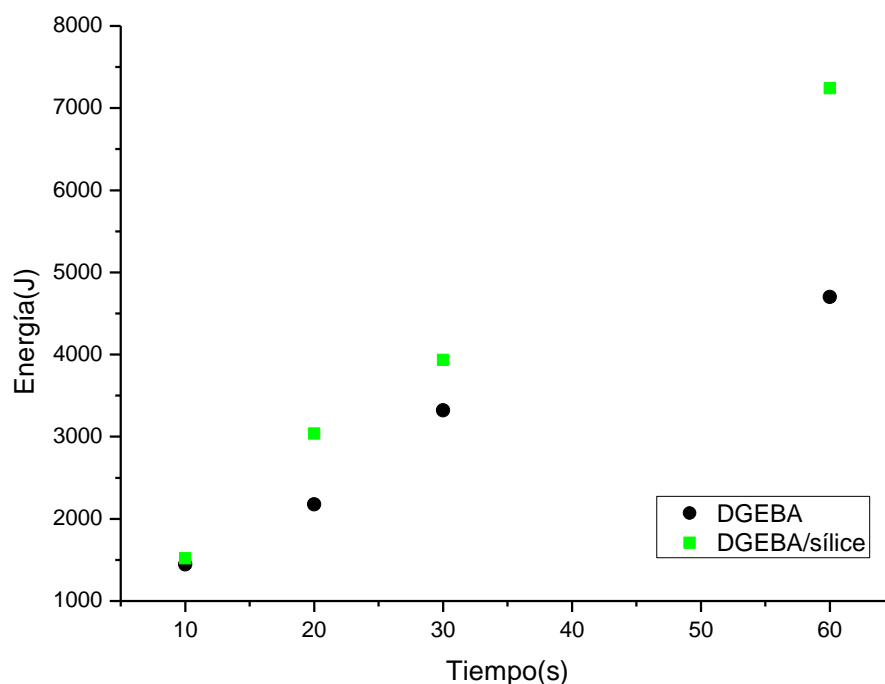


Figura 3.1: Energía para DGEBA y DGEBA/sílice en función del tiempo de sonicación

Como era de esperar a medida que aumenta el tiempo de sonicado aumenta la energía absorbida por las muestras en ambos casos. Si comparamos ambas gráficas vemos que para tiempos de sonicado cortos la energía absorbida por el DGEBA cuando sílice es similar a la absorbida por el DGEBA sin sílice, siendo algo menor la absorbida para esta última, pero, a medida que el tiempo de sonicado aumenta la diferencia de energía absorbida también aumenta. Mientras que para un tiempo de sonicado de 10s la energía absorbida por la suspensión DGEBA/sílice aumenta un 5% con respecto a la absorbida por el DGEBA, para un tiempo de sonicado de 60s aumenta casi un 55%. Esto se debe a que a medida que el tiempo de sonicado aumenta los ultrasonidos rompen los agregados de nanopartículas, obteniéndose un mayor grado de dispersión. Al mejorar la dispersión, la superficie de la interfase matriz-refuerzo aumenta, por lo que la energía absorbida es mayor.

Sin embargo, aunque la dispersión mejora con el tiempo de sonicado, a medida que aumenta el tiempo de sonicado las muestras se volvieron más oscuras, siendo mayor la diferencia en la presencia de sílice. En la figuras 3.2 y 3.3 se puede observar el cambio

de color para el DGEBA con el tiempo de sonicado, y en la figura 3.3. para el DGEBA en presencia de sílice. A medida que aumenta el tiempo de sonicado las suspensiones se volvieron transparentes sin la presencia de agregados aunque no se puede detectar en la fotografías porque resultaron ser fuertemente coloreadas..

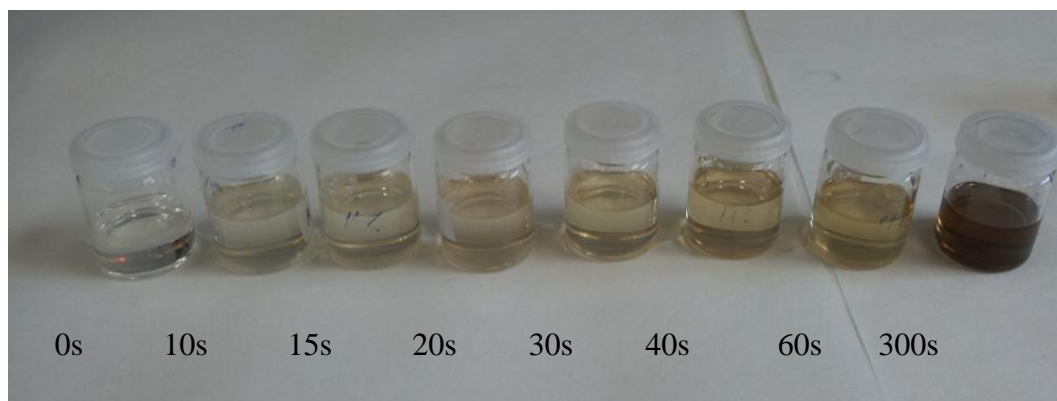


Figura 3.2: Coloración del DGEBA con el sonicado

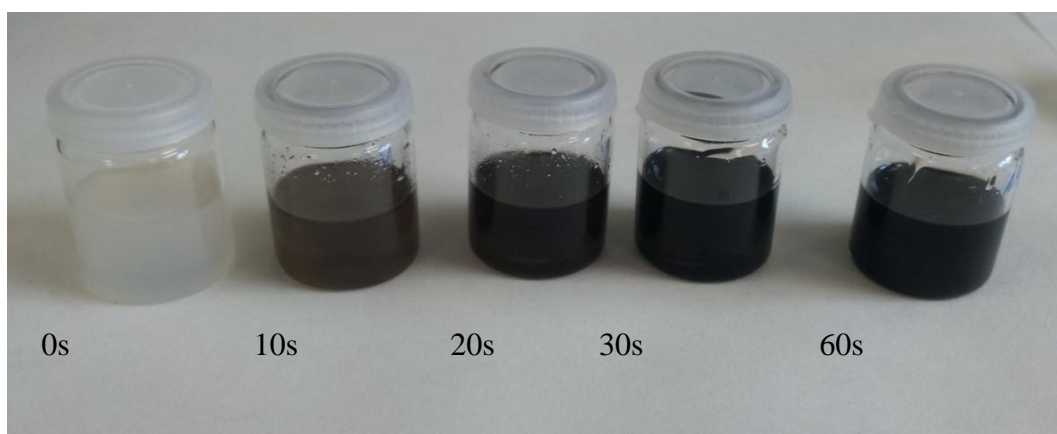


Figura 3.3: Coloración de la mezcla DGEBA/sílice con el sonicado

Este oscurecimiento de las muestras nos indica que efectivamente hay una degradación de las mismas, pero, no sabremos si es significativa hasta analizar el resto de los resultados. El color negro que adquirió la mezcla DGEBA/sílice puede deberse a una abrasión de la sonda por parte de las nanopartículas. Cuando se analicen los resultados obtenidos en el SEM comprobaremos si hay restos de algún material que no debiera estar en la muestra.

3.2 Temperatura de transición vítrea del DGEBA:

En este apartado vamos a analizar el efecto de los ultrasonidos en la temperatura de transición vítrea del DGEBA. Para ello analizaremos los termogramas obtenidos en el DSC. En la figura 3.4 se muestran los distintos termogramas obtenidos y en la figura 3.5 podemos ver un ejemplo del método de cálculo de la Tg.

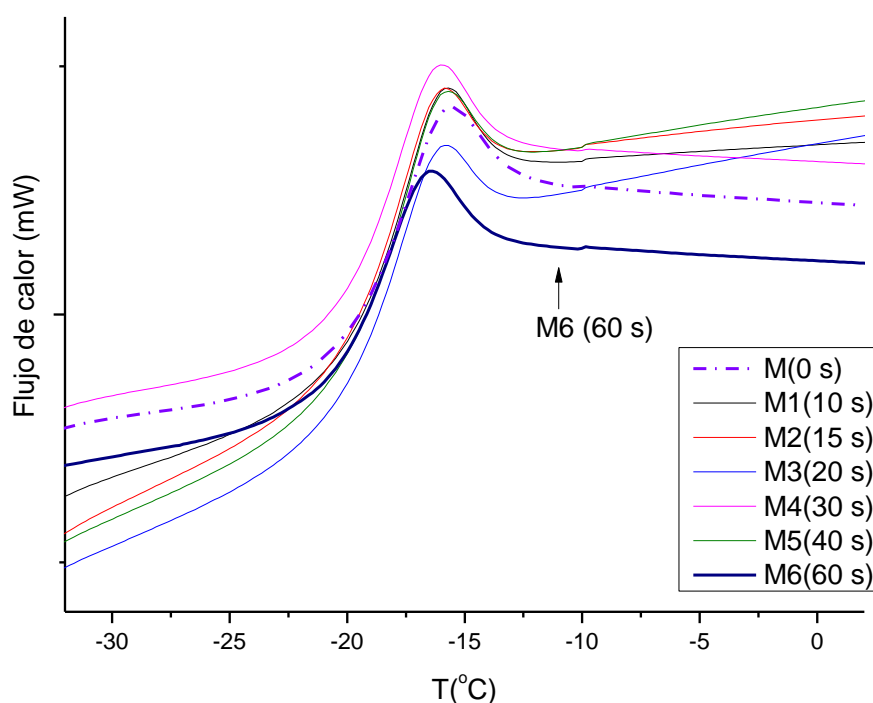


Figura 3.4: Termogramas obtenidos para DGEBA en función del tiempo de sonicado. El DGEBA sin sonicar es la curva puntuada, y la curva más gruesa es la de mayor tiempo de sonicación

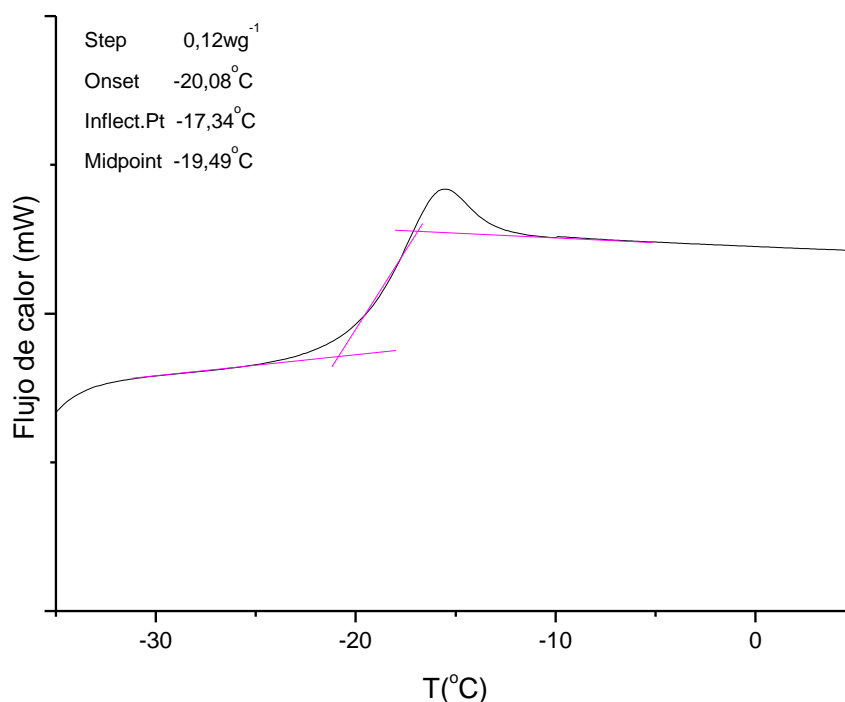


Figura 3.5: Obtención T_g

Como podemos observar en la figura el programa nos muestra 3 datos, correspondientes a los tres métodos más comunes para calcular la T_g : i) *Onset*, punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio; ii) *Midpoint* ($1/2 \Delta C_p$), temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición; y iii) *Inflect.point*, la temperatura del punto de inflexión del termograma. Los tres dan valores muy similares por lo que la elección depende del operador. Nosotros nos fijaremos en el Midpoint. El cuarto dato que nos da el programa es el salto de capacidad calorífica el cual no se estudia en este apartado.

El pico endotérmico que se aprecia tras la temperatura de transición es propio de muestras con envejecimiento físico, su posición e intensidad depende de las condiciones de envejecimiento (temperatura y tiempo). Este pico aparece por encima de la región de transición vítrea. La temperatura de los picos endotérmicos aumenta en

intensidad con la temperatura de envejecimiento y se desplaza a temperaturas más altas con el tiempo de envejecimiento [20].

En la siguiente tabla se muestra los datos obtenidos para las muestras de DGEBA:

Tabla 3.2: Temperaturas de transición vítrea del DGEBA

MUESTRA	PESO (mg)	Sonicado (s)	T _g (°C)	Picoendotérmico (°C)
M	17.4	0	-19.5	-15,5
M1	17.5	10	-19.3	-15,7
M2	17.2	15	-19.4	-15,7
M3	16.5	20	-19.9	-15,8
M4	17.5	30	-19.5	-15,9
M5	17.6	40	-19.7	-15,7
M6	15	60	-19.8	-16,5

La T_g obtenida para el DGEBA es de -19.49 °C, un resultado válido si lo comparamos con el obtenido en estudios anteriores [21]. Puesto que la razón de este estudio es el efecto de los ultrasonidos, es imprescindible saber que el resultado obtenido para la muestra de DGEBA sin sonicar es correcto, ya que lo tomaremos como referencia con la que comparar el resto de los resultados. Si bien es cierto, que nos interesa más la diferencia entre los datos obtenidos que los datos numéricos de forma individual y absolutos. Observando los valores de la tabla y la figura 3.4 vemos que la temperatura de transición vítrea apenas varía para los distintos tiempos de sonicado. Si representamos los datos en una gráfica:

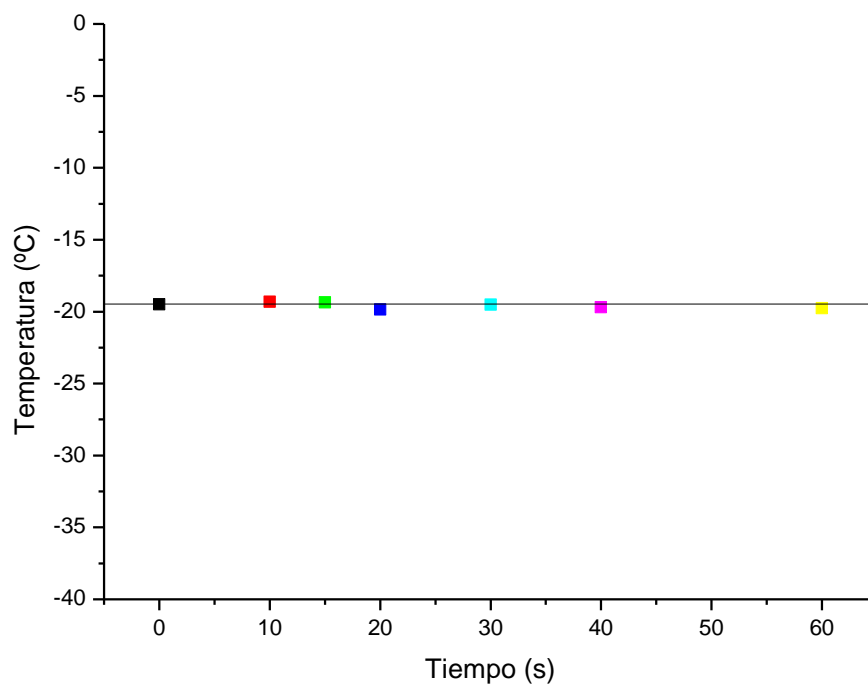


Figura 3.6: T_g del DGEBA en función del tiempo de sonicado

Podemos confirmar que a medida que el tiempo de sonicado de la resina aumenta su T_g permanece prácticamente constante, para todas las muestras su valor se encuentra en torno a los $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podemos decir entonces que los ultrasonidos no influyen en los valores de la T_g de la resina sin nanopartículas.

Por otro lado, el valor del pico exotérmico tampoco se ve alterado, excepto para la muestra de mayor tiempo de sonicación (M6), que aparece ligeramente adelantado.

3.3 Análisis de los procesos de curado:

A continuación vamos a analizar los datos obtenidos en los procesos de curado de la resina y del DGEBA con sílice. Para ello al igual que en el apartado anterior analizaremos los termogramas obtenidos en el DSC, con la diferencia de que esta vez estudiaremos un mayor número de parámetros.

En la figura 3.7 y 3.8 podemos ver los termogramas completos de las muestras curadas de DGEBA y del DGEBA/sílice respectivamente:

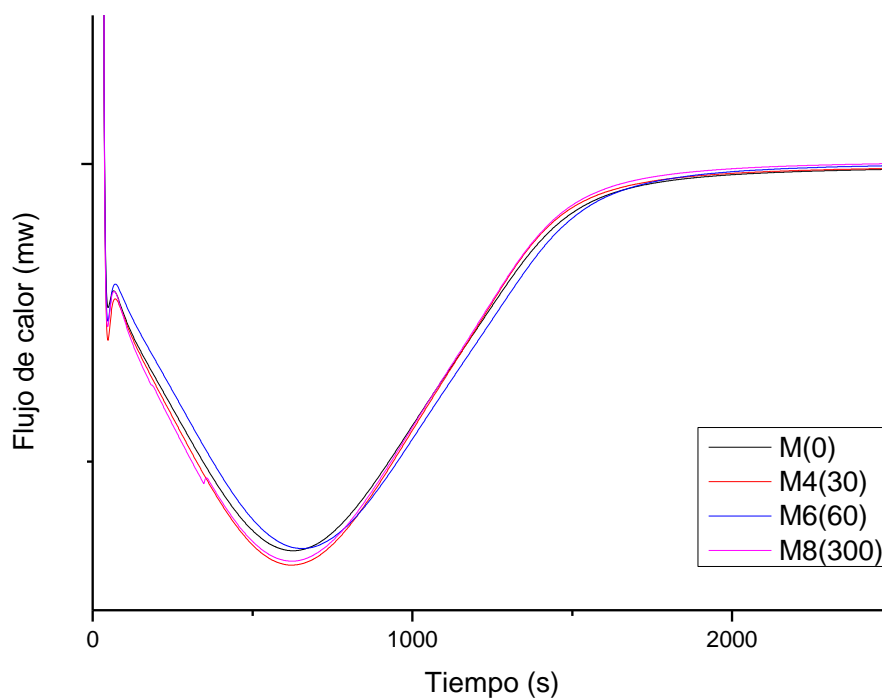


Figura 3.7a: Curado Isotermo de la resina para diferentes tiempos de sonicado

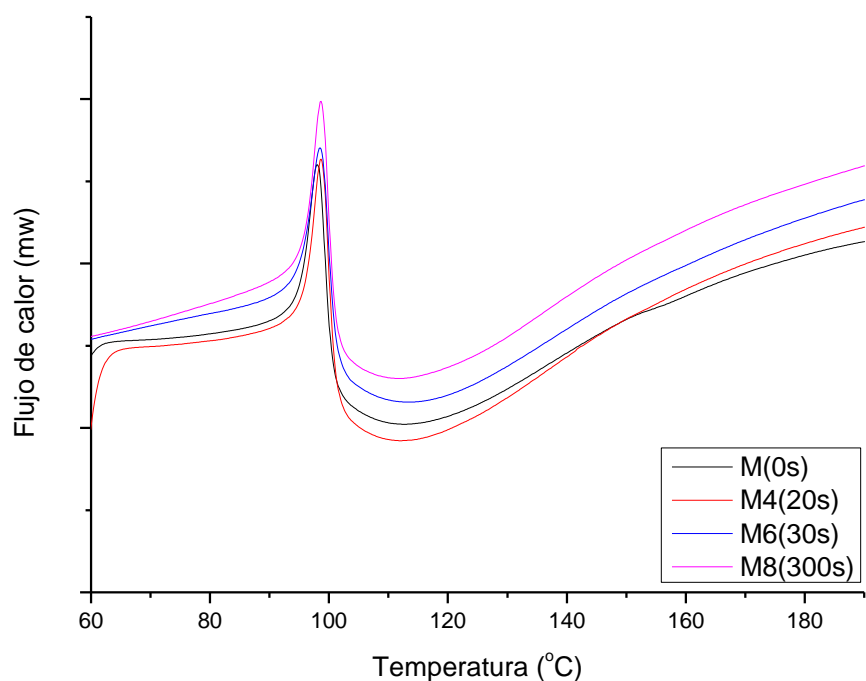


Figura 3.7 b: Dinámico después del curado isoterma de la resina para diferentes tiempos de sonicado

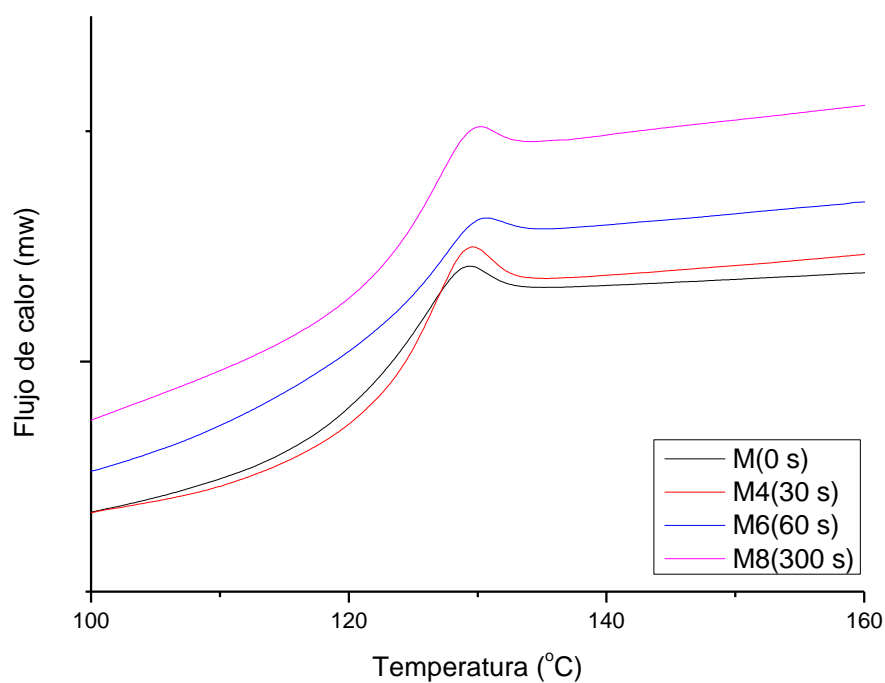


Figura 3.7 c: Temperatura de transición vítrea para la resina completamente curada

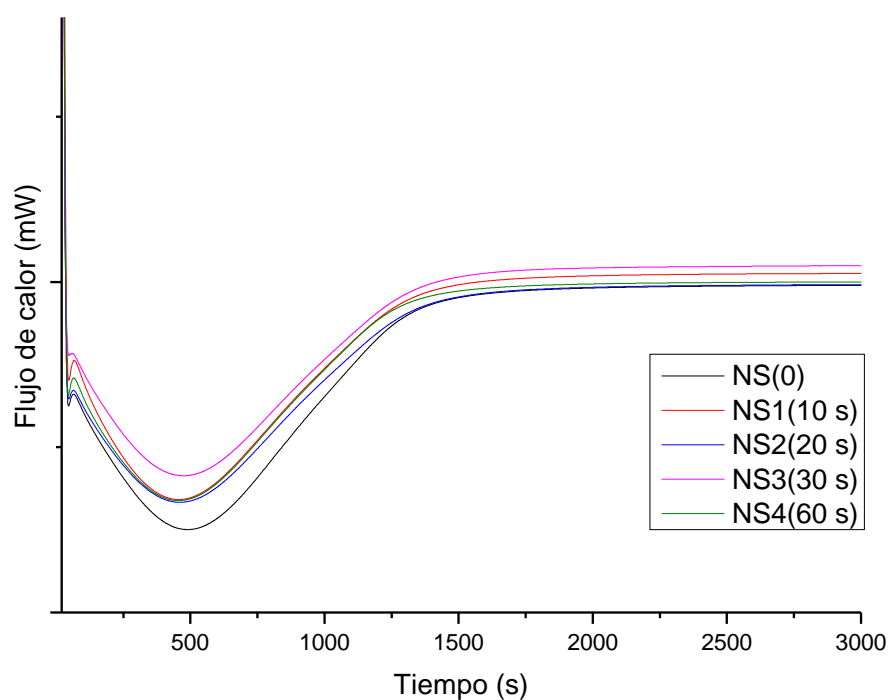


Figura 3.8 a: Curado Isotermo del sistema DGEBA/ sílice para diferentes tiempos de sonicado

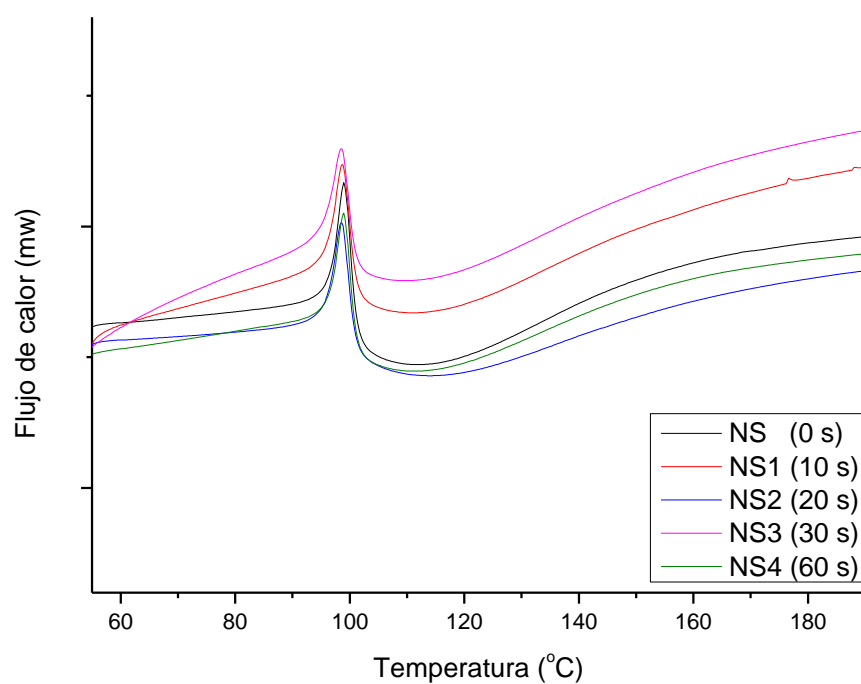


Figura 3.8 b: Dinámics después del curado isotermo de DGEBA/sílice para diferentes tiempos de sonicado

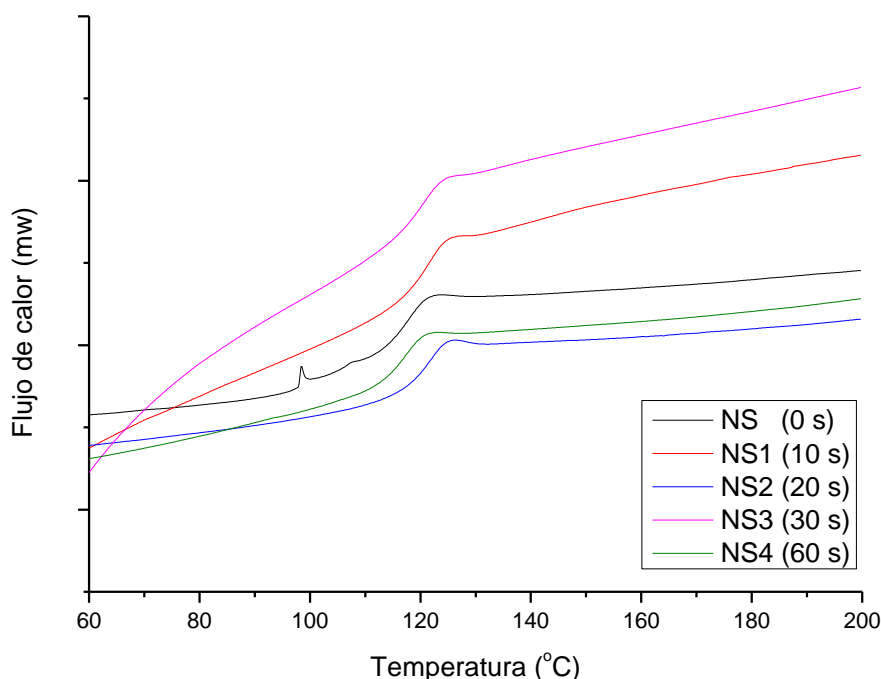


Figura 3.8c: Temperatura de transición vítrea de DGEBA/sílice completamente curados

Los termogramas nos permiten la obtención de gran variedad de parámetros, de los cuales, nosotros nos centramos en los siguientes: el calor exotérmico de reacción (ΔH), y el tiempo del pico exotérmico (t_{pico}), durante el curado isoterma (gráficas 3.7a y 3.8a), la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras curadas isotérmicas, junto con el calor residual (gráficas 3.7b y 3.8b) y la T_g de la resina y nanocomposite completamente curados y el salto en la capacidad calorífica de la transición (ΔC_p), (gráficas 3.7c y 3.8c)

En la siguiente figura podemos ver como se ha realizado el cálculo de ΔH y de t_{pico} durante el curado isoterma:

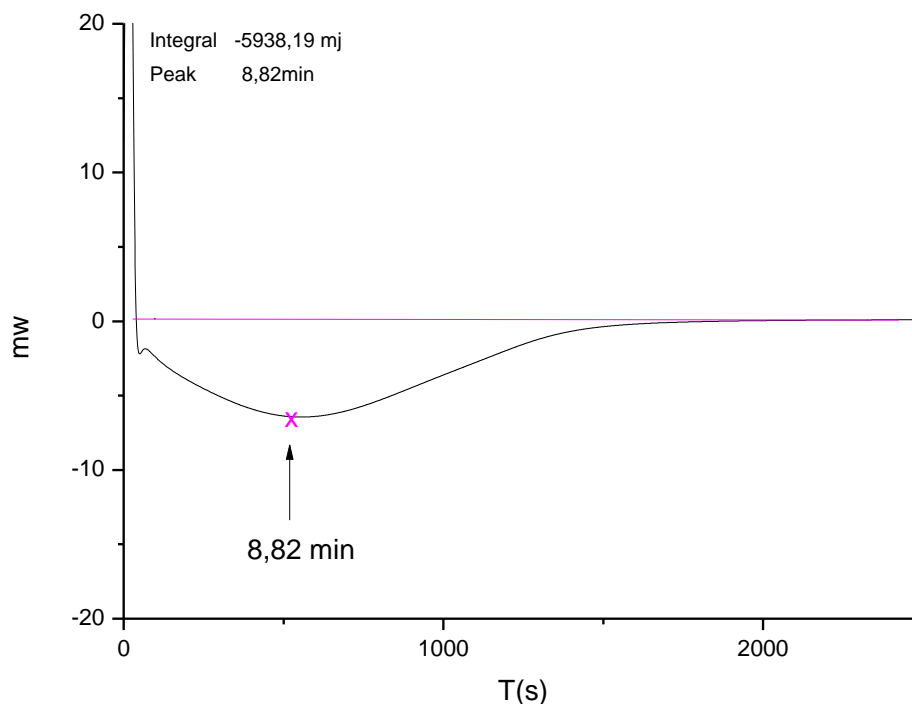


Figura 3.9: Cálculo de ΔH_{iso} y t_{pico}

El calor desprendido en la reacción de curado (proceso exotérmico) es detectado por el calorímetro que muestra una curva como la de la figura 3.9. El área bajo la curva a un tiempo t es proporcional al calor desprendido hasta ese instante t , a su vez, ese calor es proporcional a la masa de muestra curada (conversión) hasta dicho instante. Por lo que la variación de entalpía queda representada por la integral del área bajo la curva y el t_{pico} por el punto mínimo de la curva.

El procedimiento seguido para calcular las temperaturas de transición vítrea es el mismo que el empleado en el apartado anterior.

En la tabla siguiente se muestran los datos obtenidos en el DSC:

Tabla 3.3: Resultados proceso de curado

Muestra	Sonicación (s)	ΔH_{iso} (J/g)	t_{pico} (s)	T_g (°C)*	ΔC_p (J/s°C)
M	0	552.5	10.0	120.4	0.456
M4	30	543.4	9.95	123.0	0.414
M6	60	546.8	10.5	120.6	0.361
M8	300	542.6	10.0	121.9	0.360
NS	0	526.1	7.7	113.9	0.473
NS1	10	473.5	7.2	118.1	0.371
NS2	20	505.4	7.3	118.8	0.327
NS3	30	449.7	7.5	116.9	0.394
NS4	60	539.3	7.2	115.1	0.338

* El valor de la T_g es para las muestras completamente curadas, es decir el calculado en las figuras 3.7c y 3.8c,

A continuación vamos a analizar los resultados, como lo que nos interesa es el efecto de la ultrasonificación en la resina y en la mezcla DGEBA/sílice compararemos los resultados de las muestras sonicadas con los de la muestras de DGEBA con y sin sílice y sin sonicar (N y M respectivamente).

Vamos a analizar uno a uno los datos que aparecen en la tabla anterior:

- **Calor de reacción (ΔH_{iso}):**

Si observamos los resultados obtenidos para las muestras de DGEBA sonicadas vemos que todos son similares y están muy próximos a la variación de entalpia de la resina sin sonicar. Podemos ver que la ΔH_{iso} de las muestras sonicadas en todos los casos es inferior a la de la muestra sin sonicar y si obviásemos los resultados de la muestra M4 puede apreciarse una ligera tendencia de la ΔH_{iso} a disminuir con la sonicación, pero, puesto que la diferencia es mínima, en el mayor de los casos (M8) la ΔH_{iso} se reduce un 1.79% con respecto a la del DGEBA sin sonicar podemos afirmar que los ultrasonidos no afectan a este parámetro.

En cuanto al DGEBA con sílice puesto que los datos son más irregulares los representamos en una gráfica para facilitar su estudio.

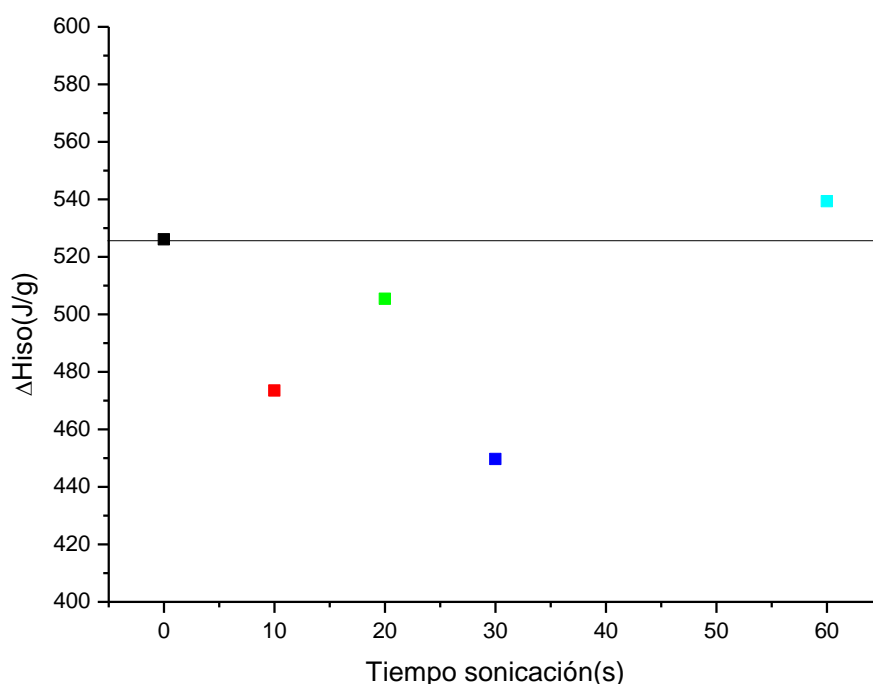


Figura 3.10: Comparativa de la variación de entalpia de las muestras de nanocomposite

A pesar de que en este caso se aprecian variaciones importantes en el calor de reacción no podemos asegurar que estas estén relacionadas con la sonicación, ya que la diferencia entre la ΔH_{iso} de las muestras sonicadas y la ΔH_{iso} de la muestra sin sonicar varía de forma irregular a medida que aumenta el tiempo de sonicado. La ΔH_{iso} disminuye un 10% con 10s de sonicado, sin embargo, con 20s de sonicado disminuye solo un 4%, con 30s disminuye un 14.5% y finalmente para la muestra sonicada 60s la ΔH_{iso} aumenta un 2.5% con respecto a la de la muestra sin sonicar. En conclusión podemos decir que las variaciones observadas en la ΔH_{iso} no se deben a la sonicación sino a otros aspectos como pueden ser la diferencia de relaciones estequiométricas entre las muestras, las condiciones de medida, condiciones ambientales del laboratorio, etc.

-Pico exotérmico (t_{pico}):

El tiempo de pico podemos ver en la tabla 3.3 y en la figura 3.11 y 3.12 se ha representado los valores. Se puede observar que permanece prácticamente constante tanto en las muestras de DGEBA sin nanopartículas como con nanopartículas. En las primeras se mantiene siempre en torno a 10min y en las segundas en torno a 7.5min. Podemos ver que el t_{pico} de las muestras sonicadas de DGEBA/sílice es siempre menor que el de la muestra sin sonicar. Valores menores de tiempo del pico exotérmico están relacionados con la aceleración de la reacción en presencia de las nanopartículas de sílice. Este hecho se debe al efecto catalítico de los OH de la superficie de la sílice. Para la resina y el DGEBA/sílice, como era de esperar, no hay grandes diferencia, lo que significa que los ultrasonidos no afectan en demasía a la cinética de curado del DGEBA sin y con nanopartículas.

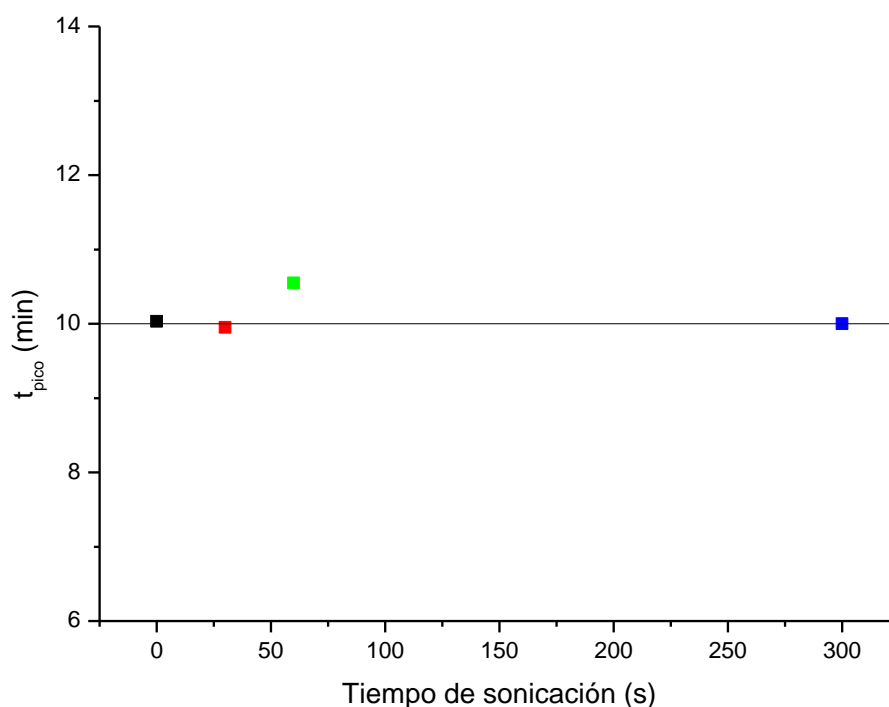


Figura 3.11: Comparativa del tiempo de pico para las muestras de DGEBA

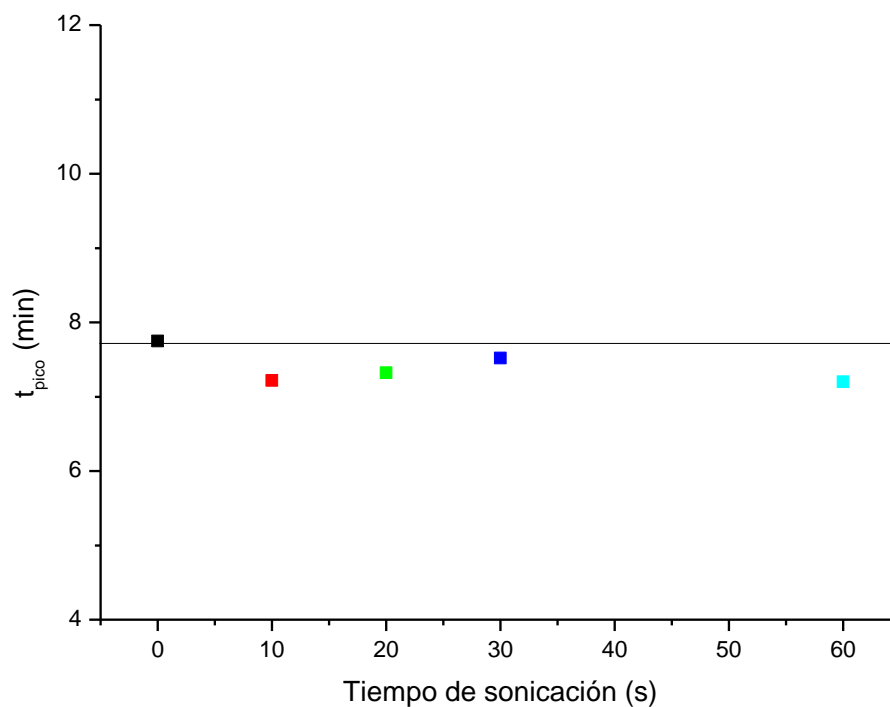


Figura 3.12: Comparativa del tiempo de pico para las muestras de DGEBA/sílice

-Temperatura de transición vítrea (T_g):

Los resultados muestran que la temperatura de transición vítrea es algo mayor para las muestras sonicadas de DGEBA que para la muestra sin sonicar. Hay que tener en cuenta que en función de la homogeneidad de la mezcla con la amina la T_g puede variar [22]. En la gráfica 3.13 se han representado los valores calculados de la T_g a partir de los termogramas de la figura 3.7c

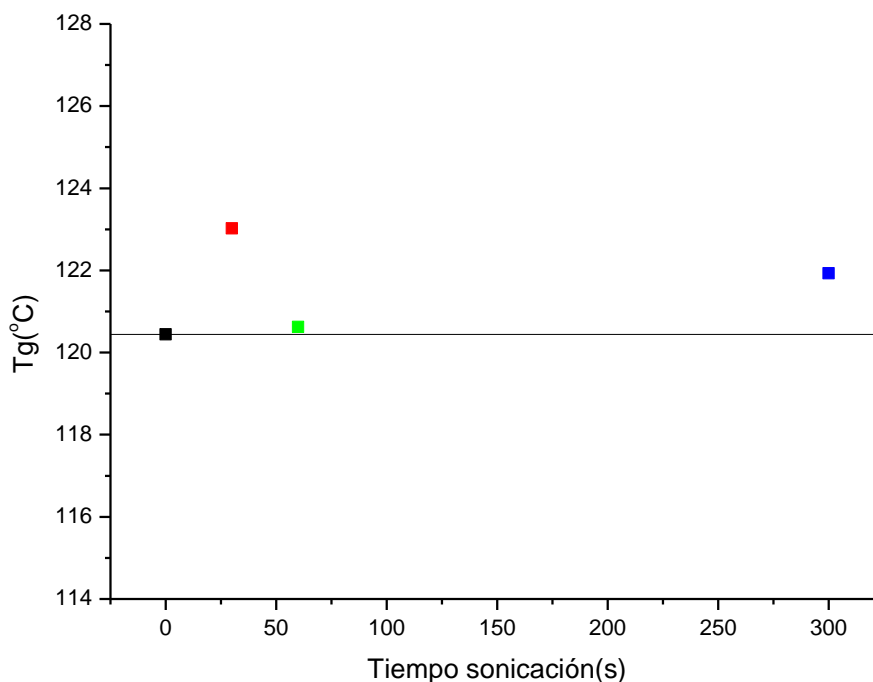


Figura 3.13: Comparativa de las T_g de las muestras de DGEBA

Excepto para el tiempo de sonicación de 30 s (M4) no se observa tendencia en la T_g a aumentar con el tiempo de sonicación. Para 30 s, aumenta 2, 5 °C sin embargo, no podemos considerar que los ultrasonidos afecten a la T_g del DGEBA ya que tras un tiempo de sonicación de 300s la T_g apenas ha aumentado en 1.5°C, además como se mencionó anteriormente los ligeros cambios en la T_g se pueden deber a la diferencia de la relación de equivalencia resina/endurecedor entre las distintas muestras.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea del nanocomposite, con un calor de 113.9°C, es claramente menor que la T_g del DGEBA sin sílice, esto se debe a que el porcentaje de nanopartículas de sílice empleado es muy alto. La introducción de pequeñas cantidades de nanopartículas de sílice, en torno al 1%, contribuye al incremento de la temperatura de transición vítrea. Este incremento disminuye a medida que aumenta la cantidad de refuerzo, llegando incluso a ser menor que la T_g de matriz para porcentajes de sílice superiores al 5%. Esta disminución de la T_g puede deberse a la formación de agregados de nanopartículas primarias[23]. Esto explicaría que la T_g de

las muestras sonicadas este más próxima a la de la matriz que la de la muestra sin sonicar.

Si analizamos la variación entre las muestras sonicadas y la muestra sin sonicar, se observa que en la presencia de sílice, el valor de la T_g es más dependiente del t de sonicación que para el DGEBA sin nanopartículas. En la representación de la figura 3.18 vemos que para tiempos de sonicado cortos (10-30s) las variaciones de T_g con respecto a la muestra sin sonicar varían entre 3 y 5°C, las cuales se pueden considerar variaciones importantes. Además para estos tiempos se alcanza los valores máximos de T_g .

Varios estudios teóricos [24,25] afirman que el valor de la transición vítrea depende de las interacciones carga/matriz de tal forma que unas interacciones favorables deberían contribuir en un incremento de la T_g mientras que unas interacciones repulsivas o desfavorables provocarían una disminución de la misma. Generalmente, un incremento del valor en la T_g se observa para los nanocomposites que poseen buenas interacciones carga/matriz. Debido a las fuertes interacciones carga/matriz, las cadenas poliméricas que se encuentran alrededor de los nanorrefuerzos poseen una movilidad reducida por lo que la T_g se ve incrementada. El valor de la T_g posee una alta sensibilidad según las interacciones carga/matriz las cuales dependen de la química superficial de los nanorrefuerzos pero también de la naturaleza de la matriz. En trabajos anteriores de resina epoxi reforzada con diferentes tipos de nanopartículas de sílice [26], se observa que cuando el endurecedor es una amina aromática (MDEA) se produce un incremento en la T_g . Esto se atribuye a la adhesión carga/matriz que es fuerte en aminas aromáticas[23].

Todo ello explica los resultados obtenidos ya que al aplicar ultrasonidos estamos mejorando la dispersión de las nanopartículas en la matriz y por lo tanto mejorando los contactos nanopartícula-matriz y aumentando la interfase, y si los contactos poseen una buena adhesión interfacial, entonces contribuyen a aumentar la T_g . Al sonicar mejoramos las interacciones del refuerzo con la matriz y por ello la temperatura de transición aumenta.

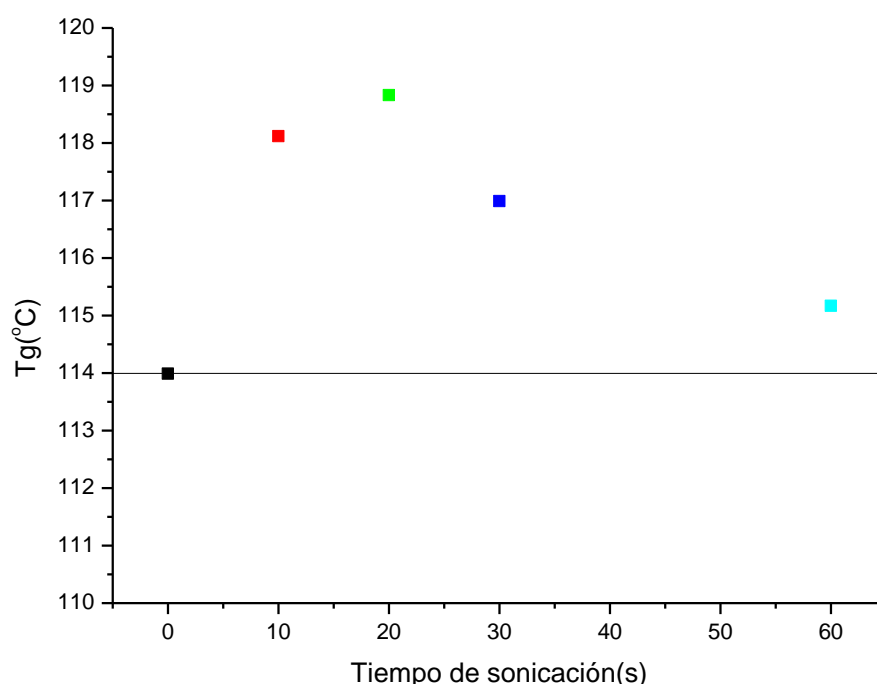


Figura 3.14: Comparativa de las T_g para las muestras de nanocomposite

Sin embargo, para tiempos de sonicación altos hay una clara tendencia a disminuir el valor de la T_g . A partir de los 30 s de sonificado, hay una disminución brusca en los valores de la T_g . Como se verá en la próxima sección, la viscosidad de la suspensión DGEBA/sílice al aumentar el tiempo de sonificado también disminuye. La disminución en los valores de T_g puede ser debido a dos efectos: degradación de la muestra por el efecto de los ultrasonidos, o un efecto de creación de volumen libre (volumen no ocupado por DGEBA ni nanopartícula) en la interfase matriz-nanopartícula. El volumen libre puede ser creado por acción de los ultrasonidos que pueden romper posibles enlaces secundarios como por ejemplo enlaces de hidrógeno entre los OH de la superficie y el DGEBA, preformados en el proceso de mezclado de DGEBA con las nanopartículas de sílice. Este hecho se vería reflejado en la T_g del nanocomposite y no necesariamente en el calor de polimerización.

-Variación en la capacidad calorífica (ΔC_p):

Generalmente, el valor de ΔC_p es un dato que no siempre es mencionado en la literatura cuando se presenta el valor de la T_g de un nanocomposite, dada la mayor dificultad para obtener valores fiables y su poca sensibilidad a cambios en la configuración de la red. En termoeestables, una variación menor de la capacidad calorífica durante la transición vítrea está asociada normalmente a una red más densamente entrecruzada. La variación de la capacidad calorífica al introducir nanorrefuerzos suele estar asociada a la eventual presencia de una fracción de cadenas poliméricas de movilidad restringida alrededor de los nanorrefuerzos [23].

Observando los resultados de la tabla 3.3 y los datos representados en las figuras 3.15 y 3.16 vemos que tanto para el DGEBA como para el nanocomposite la variación de capacidad calórica es menor para las muestras sonicadas que para las muestras sin sonicar. Como en los resultados anteriores la diferencia es ligeramente mayor para los nanocomposites que para la resina sin nanopartículas. La disminución en la ΔC_p con el tiempo de sonicado en el DGEBA, no está clara, puesto que no hay cambios en el valor de la T_g . Cambios en ΔC_p están asociados a cambios estructurales y morfológicos, que más adelante se estudiarán en las micrografías de SEM.

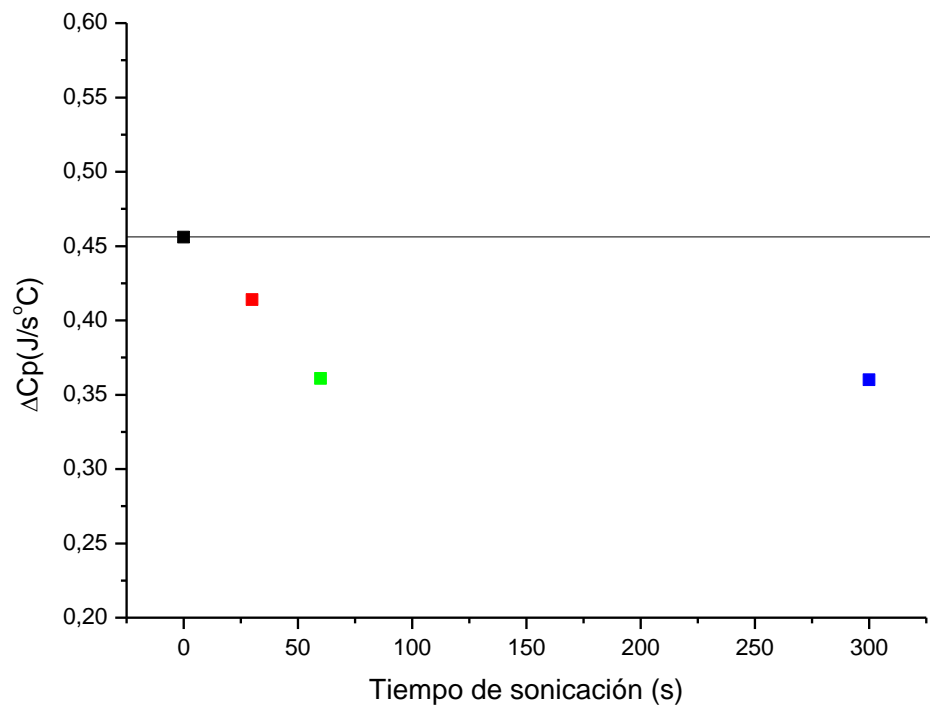


Figura 3.15: Comparativa de la variación de capacidad calorífica para las muestras de DGEBA

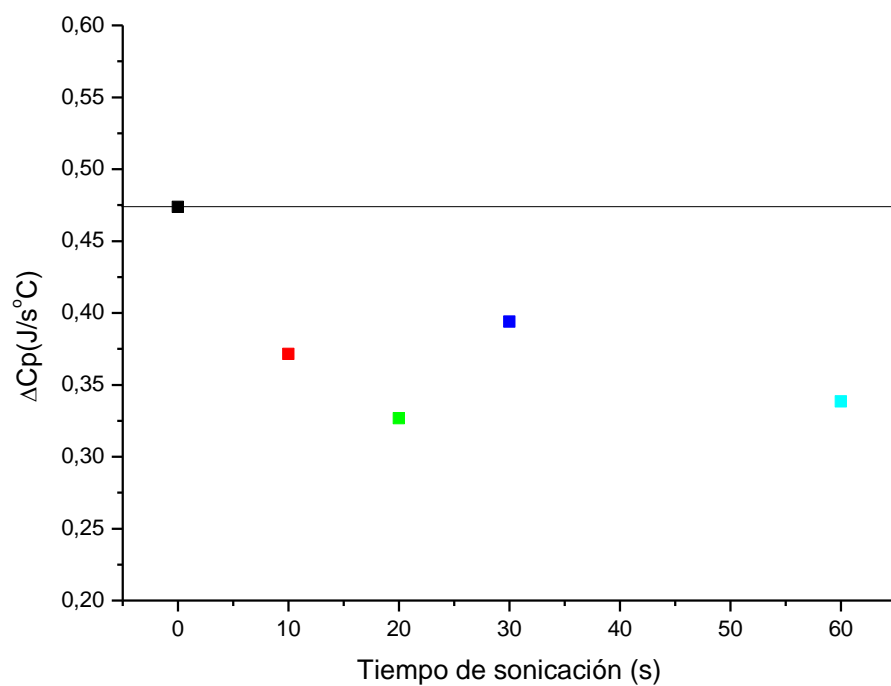


Figura 3.16: Comparativa de la variación de capacidad calorífica para las muestras de nanocomposite

Las disminuciones observadas para los nanocomposites, son provocadas por una parte por el mismo efecto que produce la disminución de ΔC_p en el DGEBA con el tiempo de sonicación, y por otro lado la presencia de nanopartículas aumenta la restricción de las cadenas, actuando como nudos.

3.4 Análisis de la viscosidad:

En ese apartado vamos a analizar los resultados obtenidos en el viscosímetro para determinar si los ultrasonidos han afectado a la viscosidad de las mezclas DGEBA/sílice y DGEBA sin sílice.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.4: Resultados obtenidos en el reómetro

Muestra	η_n (Pa s)	Corr _n	η_p (Pa s)	n	Corr _p
DGEBA	3.265	1	3.514	0.9886	1
M4	3.167	1	3.694	0.9752	1
M5	3.104	1	3.498	0.9809	1
M6	2.702	1	3.071	0.9804	1
M8	2.87	1	2.938	0.9974	1
NS	9.091	0.986	22.25	0.8562	0.997
NS1	7.985	0.996	11.14	0.9482	0.999
NS2	6.222	0.999	8.075	0.9579	1
NS3	5.951	0.999	8.243	0.9442	0.997
NS4	5.814	0.999	7.680	0.9531	1

La viscosidad obtenida para el DGEBA sin sonicar es de 3.212(Pas), este resultado coincide con el obtenido en estudios previos al nuestro [21] por lo que lo daremos por bueno y lo tomaremos como referencia para el resto de las medidas de la viscosidad.

En la tabla anterior podemos ver como los ultrasonidos no afectan demasiado a la viscosidad del DGEBA para tiempos cortos. Sin embargo tras sonicar 60 y 300s la disminución es de un 10%.

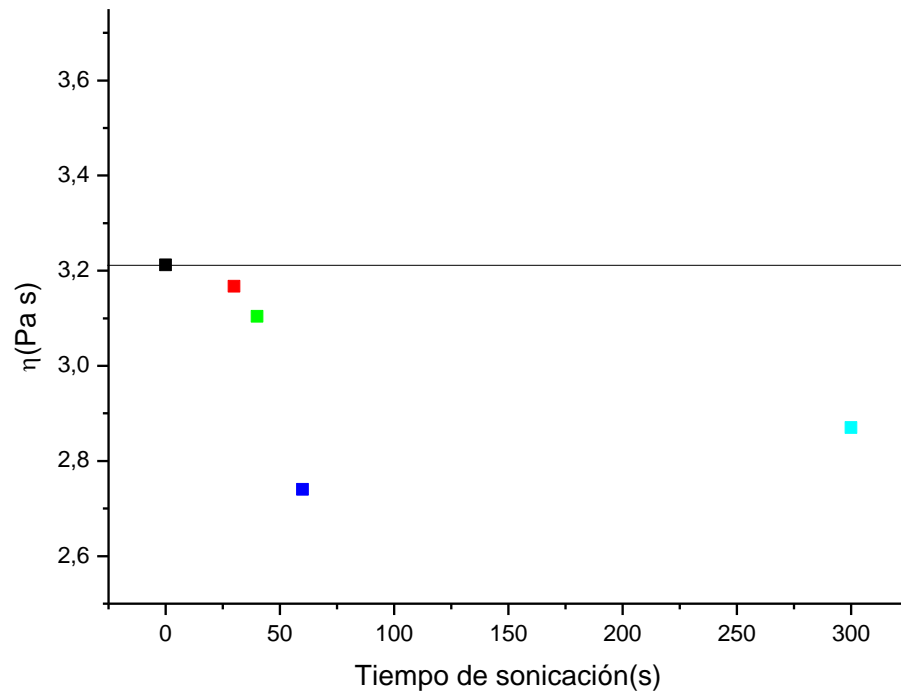


Figura 3.17: Variación de la viscosidad del DGEBA con la sonicación

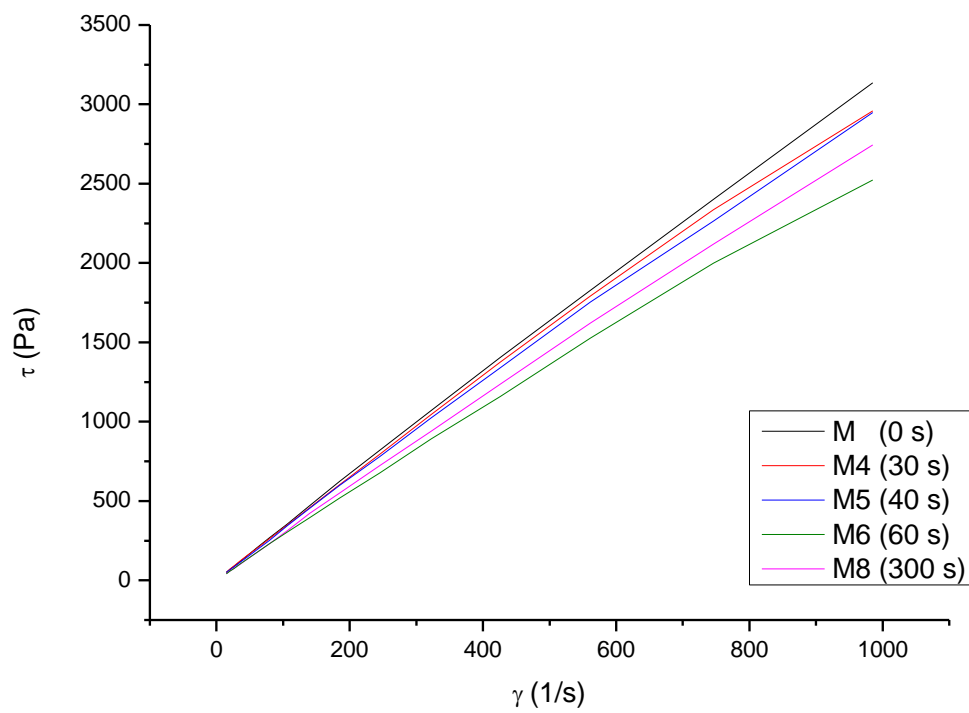


Figura 3.18: Variación del esfuerzo con la velocidad de deformación en el DGEBA

Cuando se añaden nanopartículas de sílice al DGEBA, en contra de lo que cabría esperar, la viscosidad de la mezcla es tres veces mayor que la del DGEBA sin sonicar. Sin embargo ahora la viscosidad se ve afectada de forma significativa por la aplicación de ultrasonidos. Para una sonicación de 10s la viscosidad de la mezcla DGEBA/sílice disminuye en un 12%, más de lo que disminuye la viscosidad del DGEBA tras 300s de sonicación y tras 60s de sonicado la viscosidad de DGEBA/sílice disminuye en un 34%. Sin embargo si comparamos la muestra de DGEBA con sílice mas sonicada con el DGEBA sin sílice y sin sonicar la viscosidad no llega a ser el doble, es decir, a medida que aumente el tiempo de sonicacion, el valor de la viscosidad de la mezcla DGEBA/sílice se aproxima más al del DGEBA. Por ello podemos deducir que la reducción de viscosidad se debe a que los ultrasonidos rompen los agregados de nanopartículas mejorando notablemente la dispersión de las mismas en la matriz.

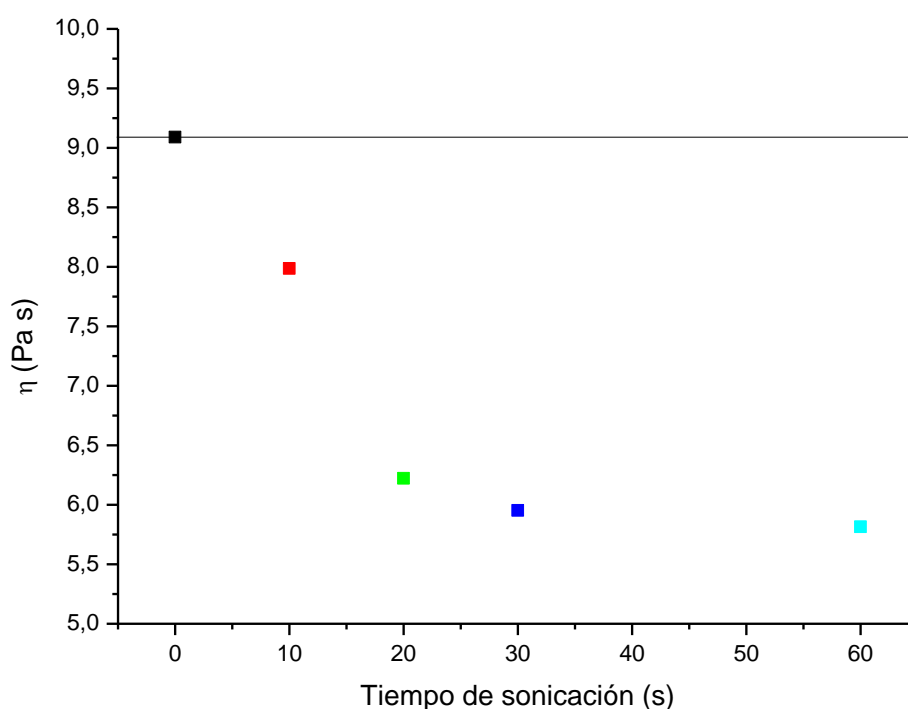


Figura 3.19: Variación de la viscosidad del sistema DGEBA/sílice con la sonicación

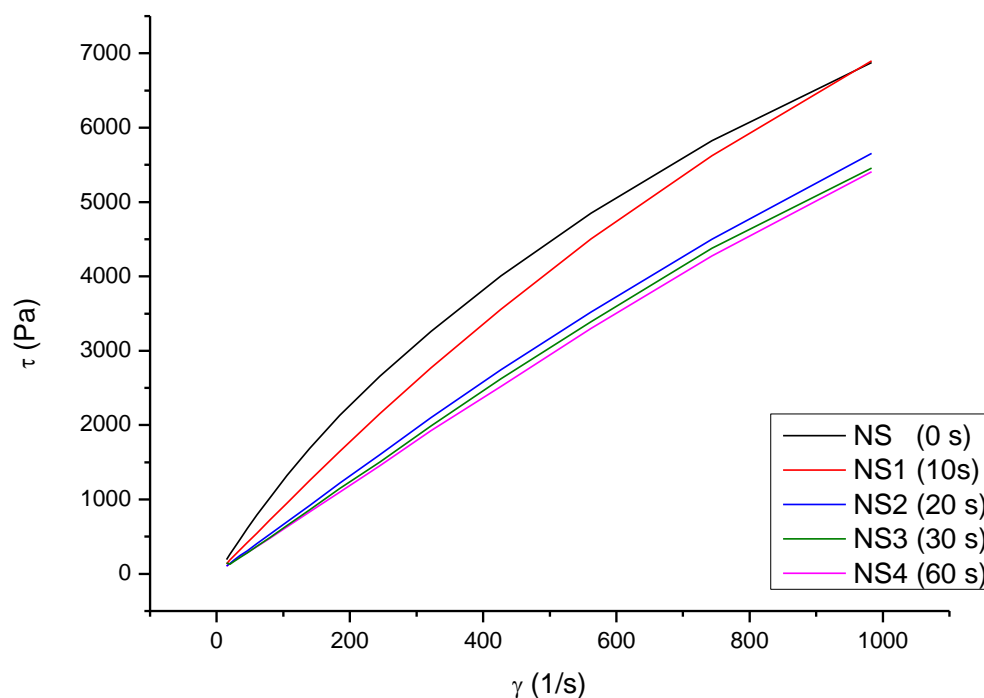


Figura 3.20: Varición del esfuerzo con la velocidad de deformación en el sistema DGEBA/sílice

Si comparamos las gráficas de las figuras 3.18 y 3.20 vemos que las muestras de DGEBA a pesar de unas ligeras variaciones en todo momento se comportan como un fluido newtoniano ya que poseen una relación lineal entre la magnitud del esfuerzo cortante (τ) aplicado y la velocidad de deformación (γ) resultante [27], sin embargo, las muestras con sílice comienzan con un comportamiento más cercano al pseudoplástico y a medida que se les aplica ultrasonidos su comportamiento se acerca al newtoniano. De nuevo el motivo es el mismo, a medida que aumenta el tiempo de sonicado la dispersión de las nanopartículas se vuelve más homogénea, al romperse los agregados el comportamiento del fluido se asemeja más al de la resina sin nanorefuerzos.

3.5 Resultados obtenidos en el FTIR:

La caracterización por espectroscopia infrarroja permite analizar la composición de la muestra, indicando la presencia o no de impurezas y su naturaleza. Analizando los resultados obtenidos en el FTIR podemos comprobar si los ultrasonidos han afectado a la composición química de la resina y del sistema DGEBA/sílice. Para ello lo primero es conocer la asignación de las principales bandas del espectro de IR del DGEBA [28],[29] y de la sílice[30]. Con las principales bandas localizadas podremos analizar si alguna de ellas desaparece o si aparece alguna nueva, lo cual indicaría un cambio en la composición química de la muestra. En las tablas 3.5 y 3.6 se muestran las principales bandas del espectro de IR medio del DGEBA y de la sílice respectivamente, con la asignación de los modos vibracionales a los que corresponden.

Tabla 3.5: Asignación de las principales bandas en el infrarrojo medio del DGEBA

Bandas (cm^{-1})	Asignación
3500	Tensión ν (O-H) de [CH-OH]
3050	Tensión ν (C-H) de [CH ₂] terminal del anillo oxirano
2967 / 2922	Tensión ν (C-H) del anillo aromático
2873	Tensión ν (C-H) de [CH-OH]
1889 / 1763	Bandas de combinación (C-C) de anillo aromático para-disustituido
1606 / 1581	Tensión ν (C-C) de anillo aromático (doblete)
1507	Deformación asimétrica δ_{asim} (C-H) de [CH ₂]
1457	Deformación simétrica δ_{sim} (C-H) de [CH ₂]
1427	Vibración en el plano δ_{ip} (O-H)
1383 / 1362	Deformación asimétrica δ_{asim} (C-H) del [CH ₃] en [CH(CH ₃) ₂]
1343	Deformación simétrica δ_{sim} (C-H) del [CH ₃] en [CH(CH ₃) ₂]

1295	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de anillo oxirano
1242	Tensión asimétrica $\nu_{\text{asim}}(\text{C-O-C})$ de [Caromático-O-Califático]
1186 / 1156	Vibración en el plano $\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$ de anillo aromático (doblete)
1131 / 1107	Vibración esquelética $\gamma(\text{C-H})$ de $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$
1082 / 1031	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ de [Caromático-O-Califático] (doblete)
1031	Tensión simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O})$ de $[\text{CH-OH}]$
917	Tensión $\nu_{\text{sim}}(\text{C-O-C})$ del anillo oxirano
861 / 831	Vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$ de anillo aromático para-disust.
768/733	Vibración esquelética $\gamma(\text{CH}_2)$ (doblete)

Tabla 3.6: Asignación de las principales bandas en el infrarrojo medio de las nanopartículas de sílice.

Bandas (cm ⁻¹)	Asignación
3655-3434	tensión $\nu(\text{O-H})$ (sobretono)
1616	flexión $\delta(\text{H-O-H})$
1130	tensión $\nu_{\text{asim}}(\text{Si-O-Si})$
972	tensión $\nu(\text{Si-O})$
801	tensión $\nu_{\text{sim}}(\text{Si-O})$
460	flexión $\delta(\text{O-Si-O})$

En la figura 3.25 podemos ver el espectro obtenido para la muestra de DGEBA sin sonicar. En ella se pueden ver los picos correspondientes a las bandas de absorción que se reflejan en la tabla 3.6. Tanto este espectro como todos los que figuran a continuación se refieren a muestras no curados, sin adicción del endurecedor.

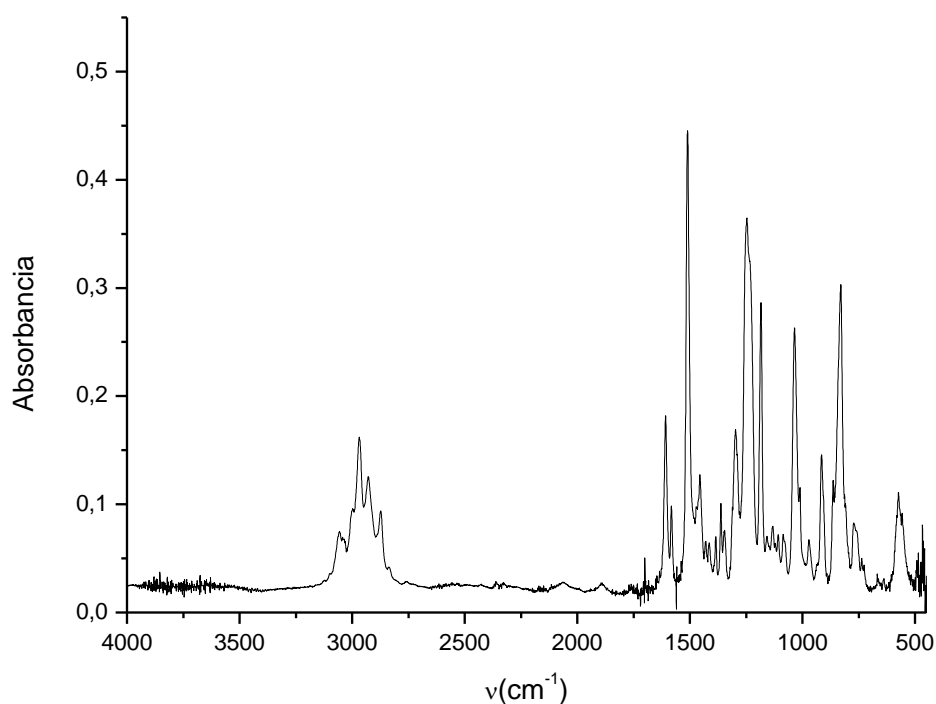


Figura 3.25: Espectro de IR medio del DGEBA sin sonicar

A continuación vamos a comparar dicho espectro con el de las muestras sonicadas. Lo vamos a comparar con la muestra que se sonicó más tiempo (300s) y con una intermedia (60s). Para facilitar el análisis dividimos el espectro en dos tramos y nos centramos en las zonas que recogen los picos de mayor absorbancia y por lo tanto más fáciles de observar.

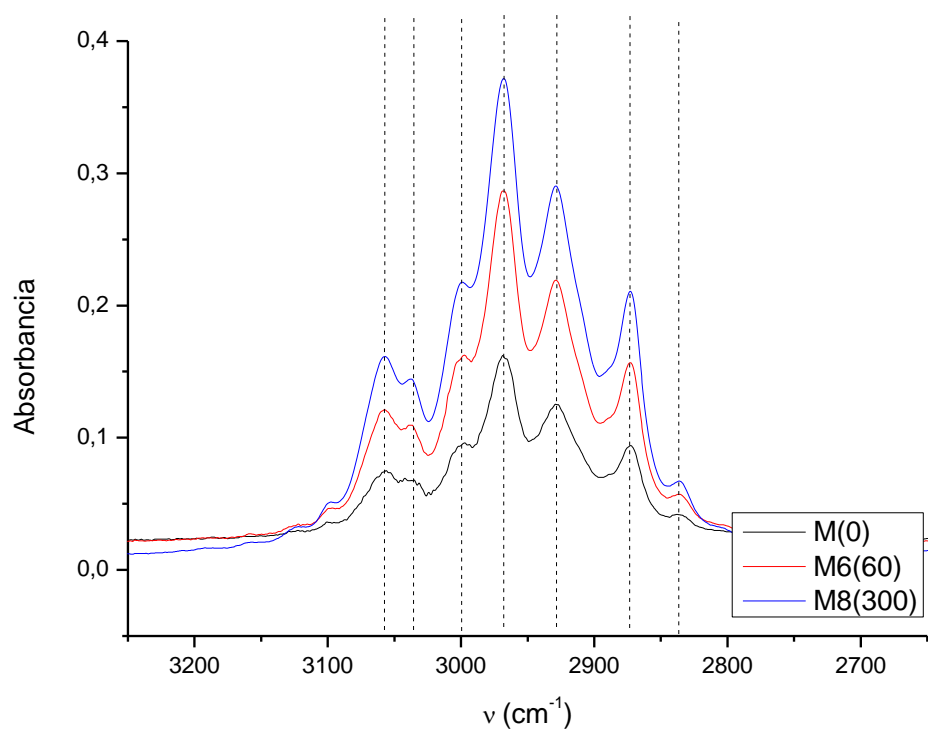


Figura 3.26: Espectro de IR de DGEBA, de $2650\text{-}3250\text{cm}^{-1}$, para diferentes tiempos de sonicación.

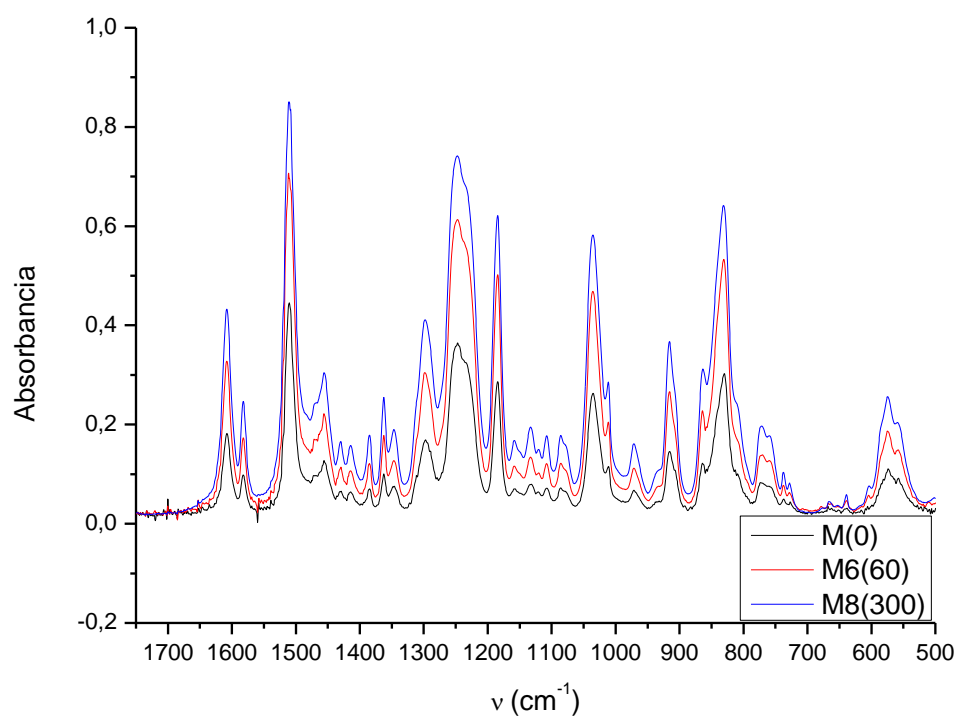


Figura 3.27: Espectro de IR de DGEBA, de $1750\text{-}500\text{cm}^{-1}$, para diferentes tiempos de sonicación.

En las figuras 3.26 y 3.27 vemos que los espectros correspondientes a las muestras sonicadas son idénticos al de la muestra sin sonicar. Los tres tienen las mismas bandas de absorción por lo que la composición química de las muestras es la misma. El hecho de que unos picos sean más grandes que otros no tiene importancia porque se debe a que la cantidad de muestra analizada en cada caso no es exactamente la misma, y no se observan cambios en las intensidades relativas. Por todo ello podemos afirmar que los ultrasonidos no han afectado a la composición de la matriz, al menos dentro del rango de detección de la espectroscopía infrarroja. Como la coloración que adquieren las muestras refleja que debe existir algún fenómeno de degradación, la extensión de esa degradación debe de ser muy reducida.

Del mismo modo vamos a analizar los resultados obtenidos para las muestras DGEBA/sílice. En la figura 3.28 se puede ver el espectro de la muestra DGEBA/sílice sin sonicar. En ella se aprecian las bandas de absorción correspondientes al DGEBA y a la sílice.

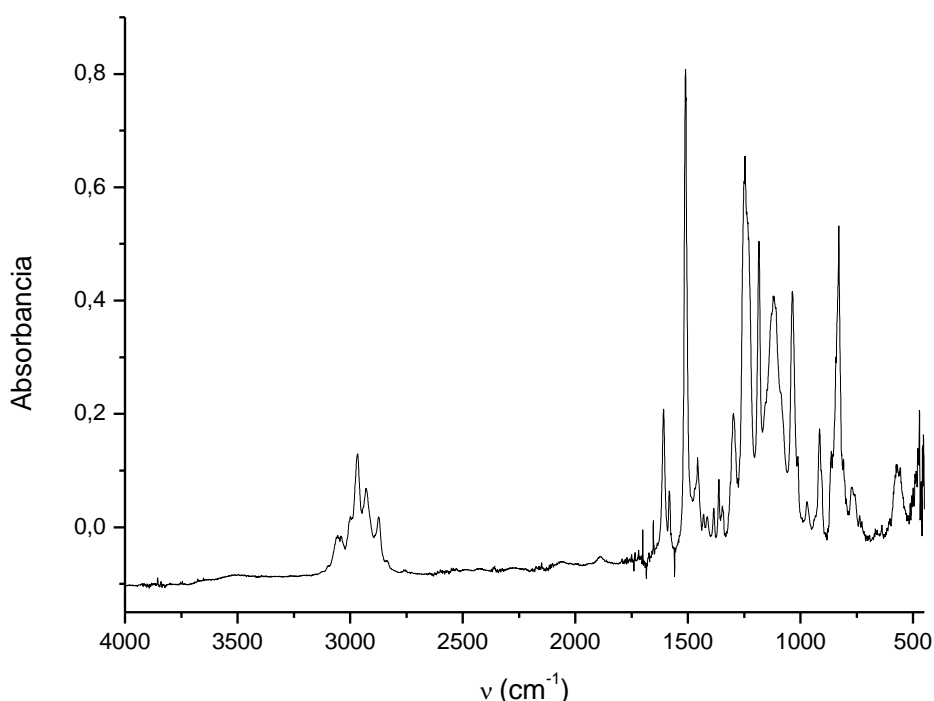


Figura 3.28: Espectro de IR medio del sistema DGEBA/sílice sin sonicar

Vamos a comparar dicho espectro con el de la muestra de DGEBA/sílice sonicada durante más tiempo (60s).

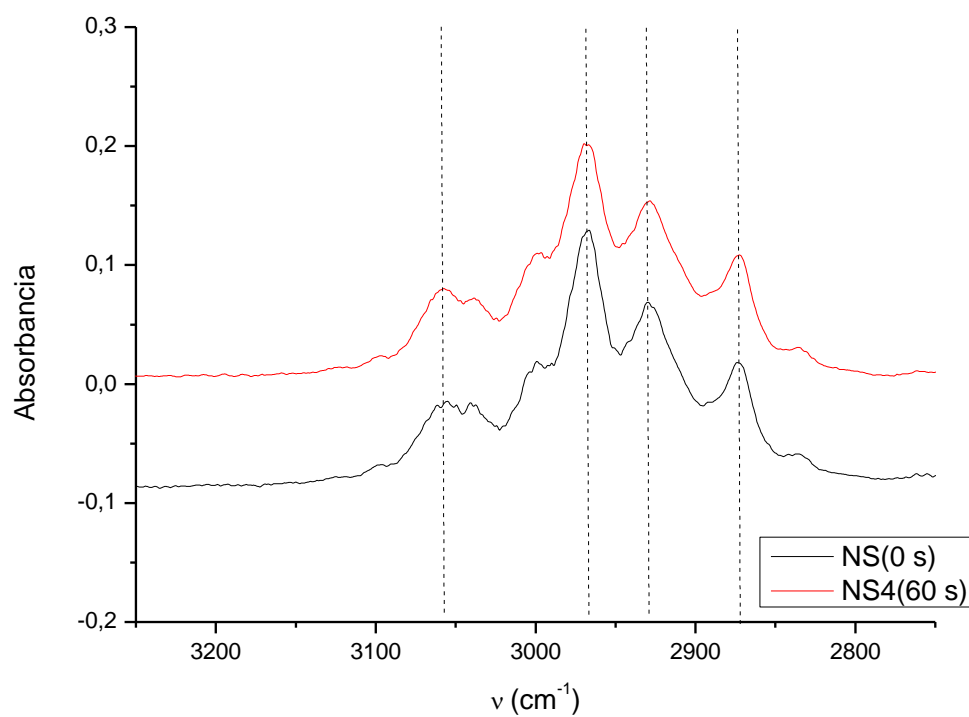


Figura 3.29: Espectro de IR del sistema DGEBA/sílice, de 2650-3250cm⁻¹

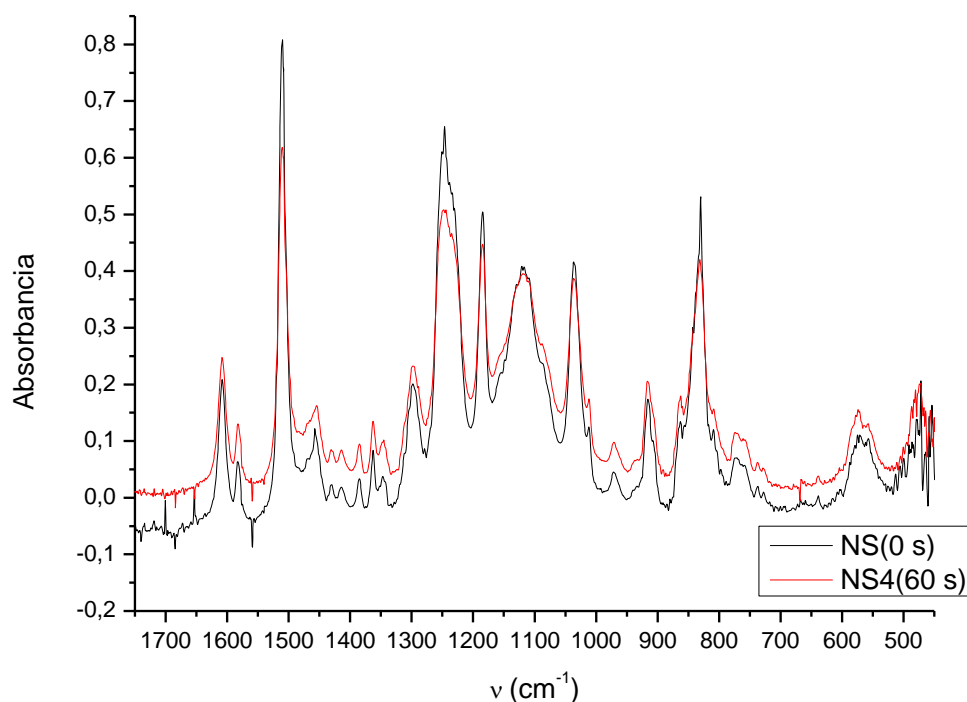


Figura 3.30: Espectro de IR de las muestras DGEBA/sílice, de 1750-500 cm^{-1}

En las figuras 3.29 y 3.30 vemos que las bandas observadas para la muestra sin sonicar son exactamente iguales que las observadas para la muestra sonicada de modo que al igual que pasaba con el DGEBA los ultrasonidos no han afectado a la composición de las mezclas de DGEBA con sílice, aunque debido a la mayor viscosidad de la mezcla los tiempos de sonicación testeados fueron menores.

3.6 Análisis de las imágenes tomadas en el SEM:

La superficie de fractura de las diferentes muestras se analizó sobre sistemas totalmente curados con cantidades estequiométricas del endurecedor. A continuación vamos a analizar las imágenes de fractura obtenidas por SEM de las diferentes muestras, tanto de la resina sola como de sus nanocomposites con sílice. Las imágenes se han captado con tres tipos de captadores diferentes para realzar diferentes aspectos de las muestras.

En primer lugar empleamos el captador SE (*secondary electrons*) para captar los electrones secundarios y realizar un análisis morfológico de la superficie de fractura. A continuación con el captador BSE (*backscattered electrons*) captamos los electrones retrodispersados para determinar la homogeneidad composicional de las muestras. Finalmente se empleamos un detector EDS-SEM (*energy dispersive spectroscopy*) para realizar un microanálisis de rayos X y comprobar la composición de las muestras.

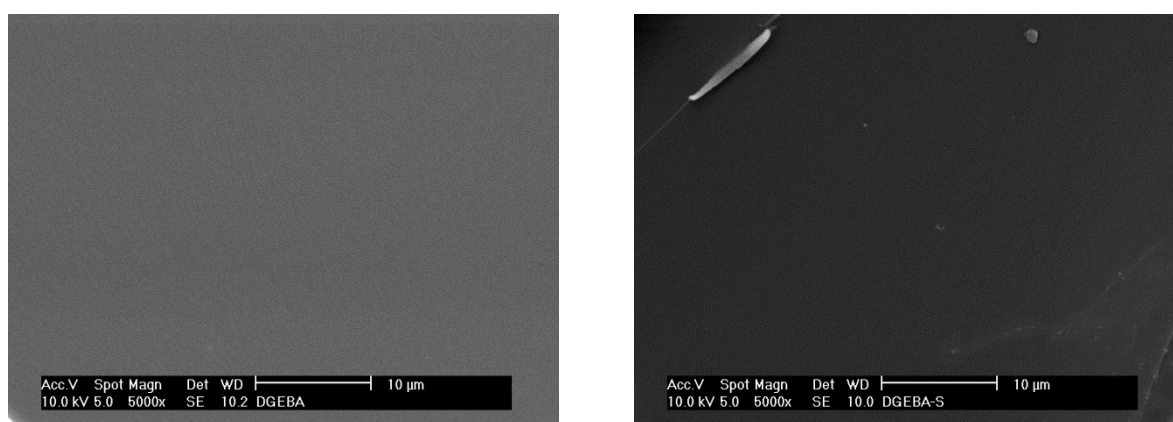


Figura 3.31: Superficie de fractura captada con SE de la resina curada sin nanopartículas y sin sonicar el DGEBA (izquierda), y sonicando el DGEBA durante 300s (derecha)

En las figura 3.31 vemos una imagen captada por SE la resina curada sin sonicar el DGEBA y sonicando durante 300s (DGEBA-S). La superficie de ambas muestras es perfectamente plana y lisa, la superficie es homogénea físicamente en ambos casos y corresponde a una superficie de fractura frágil. No se aprecian diferencias entre ambas imágenes por lo que podemos afirmar que los ultrasonidos no han afectado a la morfología de la superficie de fractura del DGEBA.

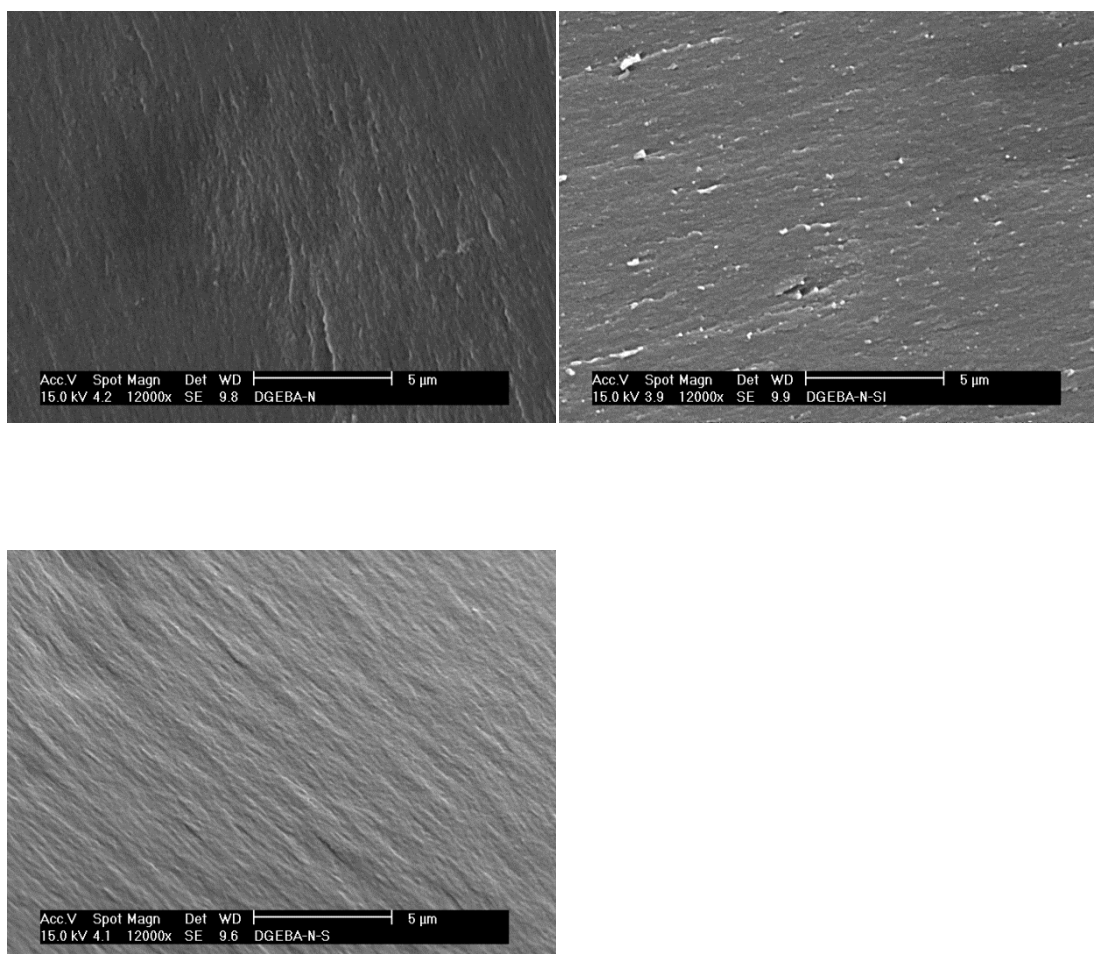


Figura 3.32: Superficie de fractura captada con SE del nanocomposite con sílice sin sonicar (arriba izquierda), sonicado 10s (arriba derecha) y sonicado 60s (abajo)

En las imágenes de los nanocomposites captadas con el detector SE vemos ciertas diferencias con la superficie de fractura de la resina sin nanopartículas. Al añadir sílice se pierde la estructura lisa de las muestras fracturadas. En la imagen correspondiente a la muestra del nanocompuesto sin sonicar (DGEBA-N) vemos que la superficie de fractura se ha vuelto rugosa, heterogénea y llena de pequeñas fallas debido a la adición de nanopartículas. La adición de nanorefuerzos puede suponer un cambio en la respuesta mecánica de compuestos. La tensión de rotura es altamente sensible a la presencia de estos aditivos, principalmente en altas concentraciones. La pobre interacción entre los aditivos y la matriz polimérica produce mayores efectos de concentración de tensiones y una mala dispersión puede provocar la presencia de aglomerados de nanopartículas. A medida que se sónica la muestra (DGEBA-N-s y DGEBA-N-SI), la dispersión del refuerzo mejora y con ella la interacción matriz/refuerzo se maximiza, afectando también a las concentraciones de tensiones, y

la observación experimental es que la superficie parece volverse más lisa y homogénea. A pesar de ello la superficie no llega a ser tan homogénea como la superficie sin nanopartículas (figura 3.31), mostrando que el nanorefuerzo sigue actuando sobre el mecanismo de fractura.

En las figura 3.33 vemos las imágenes captadas con el detector BSE del nanocomposite obtenido sin sonicar el DGEBA (DGEBA-N), y de los nanocomposites obtenidos sonicando durante 10s (DGEBA-N-SI) y 60s (DGEBA-N-S). En la primera de ellas se pueden apreciar claramente agregados que atribuimos a las nanopartículas de sílice, de tamaño micrométrico, en torno a 1 micra la mayoría, pero con algunos de gran tamaño (3-5 micras). A medida que sonicamos, los ultrasonidos rompen estos agregados y van desapareciendo de la muestra tal y como se aprecia en las imágenes, hasta el punto que en la imagen de la muestra más sonicada no se aprecia ningún tipo de concentración de partículas, teniendo prácticamente una distribución homogénea del refuerzo.

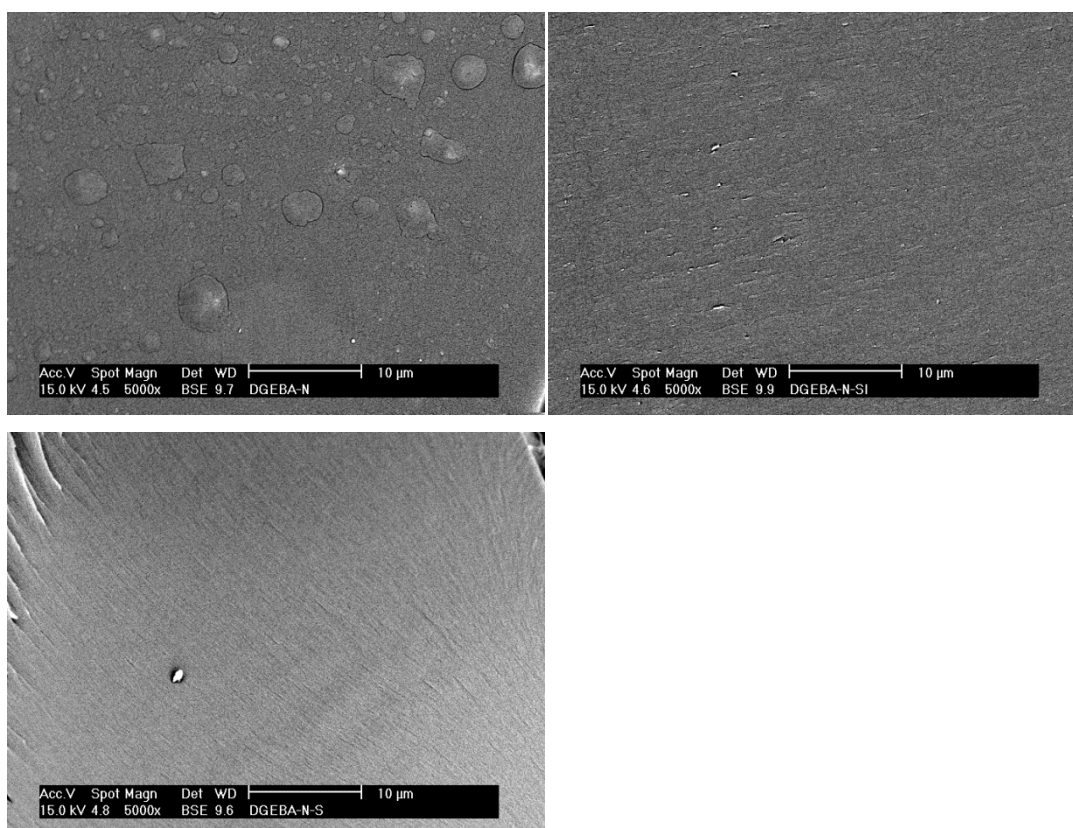


Figura 3.33: Superficie de fractura captada con BSE del nanocomposite obtenido sin sonicar el DGEBA (arriba izquierda), y sonicando el DGEBA durante 60s (arriba derecha) y 300s (abajo)

Por último vamos a analizar la información de interés que hemos obtenido del análisis de EDS-SEM. En el apartado 2.3.2 vimos como al aplicar ultrasonidos al DGEBA éste adquiriría una coloración cada vez más oscura hasta el punto de volverse prácticamente negro en el vial. Una posible explicación es que la cavitación provoque el desgaste del sonotrodo y que se esté contaminando la muestra con partículas metálicas constituyentes del propio sonotrodo. Además, la introducción de nanopartículas provoca un incremento mucho más acusado de la coloración, lo que sugiere que las partículas de sílice puede estar abrasando el sonotrodo y hacer que éste desprenda más partículas sobre la muestra. Para comprobar si es cierto se analizó por espectroscopía dispersiva de rayos X algunas de las muestras, lo que permite obtener una aproximación semicuantitativa de la composición atómica del material, y así podemos saber si hay algún componente que no debiera estar en la muestra. En la figura 3.34 vemos el análisis realizado a la muestra del nanocompuesto que más tiempo estuvo expuesta a los ultrasonidos y por tanto la más coloreada.

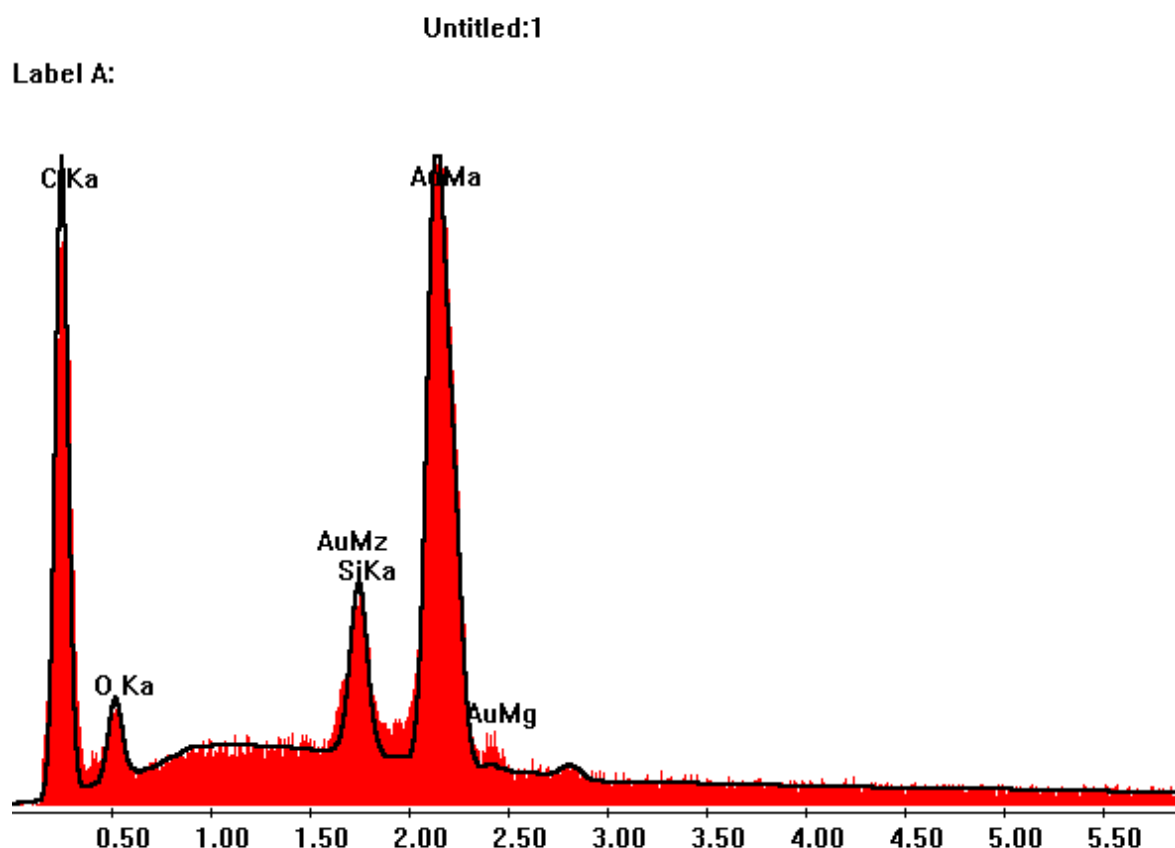


Figura 3.34: Composición del nanocomposite sonicado captada con el EDS-SEM

Se puede observar que la composición es la esperada, no hay ningún pico que refleje la presencia de átomos metálicos extraños y ajenos a la muestra. Aparecen señales de átomos de la matriz (C, O) y de la sílice (Si, O) pero no se ven si se intuyen trazas de ningún elemento metálico distinto del oro (que se emplea para recubrir), aunque este resultado no nos permite asegurar del todo que las nanopartículas no arranquen material del sonotrodo. Es posible que arranquen una cantidad mínima de material que en el análisis no se detecte, pero, que sea suficiente para colorear la muestra. Hay que tener en cuenta que la resina ya adquiriría una ligera coloración al sonicarla a pesar de no tener nanopartículas. Las dos hipótesis para la coloración siguen abiertas: o bien es un proceso de descomposición y degradación del DGEBA durante la sonicación (si bien muy moderado pues no afecta a las propiedades de la resina curada) o bien es material del sonotrodo que en muy pequeñas cantidades provoca la coloración de la muestra. En todo caso, este efecto no puede despreciarse pues puede afectar a la estética, a la transparencia, y en definitiva al uso final que se le pretenda dar al material.

Capítulo 4

Conclusiones y trabajos futuros

Conclusiones:

La ultrasonificación de alta potencia es un medio muy efectivo para la dispersión de nanopartículas, lo cual ha quedado demostrado en los distintos ensayos realizados. A medida que aumentamos el tiempo de sonicado la energía absorbida por la resina con nanopartículas aumenta en relación a la absorbida por la resina sola. Esto se debe al aumento de superficie interfacial matriz/refuerzo al romperse los agregados de nanopartículas y a la mayor viscosidad de estas suspensiones

- En general, cuando se incluyen las nanopartículas de sílice, la T_g de la resina curada disminuye con respecto al valor de la resina sin nanopartículas. Esto indica que la interrupción de la red por la presencia de la sílice no se ve compensada por las interacciones interfaciales matriz/refuerzo.
- Los ultrasonidos no han afectado a la temperatura de transición vítrea de la resina curada sin nanopartículas pero sí a la del nanocomposite, que presenta un aumento a bajos tiempos de sonicación y una disminución para tiempos más largos. Al no haber afectado a la T_g de la resina la variación en el nanocomposite puede deberse a una mejora en la dispersión y por tanto a un incremento de las interacciones entre la matriz y el refuerzo. Concluyendo que el tiempo óptimo de sonicación está en 10-20 s.
- En lo que se refiere a la viscosidad de la resina y sus mezclas con nanopartículas al igual que en los resultados anteriores las mayores diferencias aparecen al sonicar el sistema DGEBA/sílice. En DGEBA la viscosidad apenas disminuye un 10% mientras que al añadir nanopartículas la viscosidad se reduce en un 50 % al producir la rotura de los *clusters* formados.
- Los ultrasonidos no han afectado a la composición química de las muestras para el DGEBA con y sin nanopartículas de sílice, los espectros de IR presentan las mismas bandas de absorción en las muestras sonicadas y sin sonicar. Si hay degradación, tiene que ser en un porcentaje tal que no se detecta por espectroscopía infrarroja.
- Finalmente en el SEM hemos visto que los ultrasonidos no han cambiado la morfología de la superficie de fractura frágil de la resina curada. En el nanocomposite sin embargo los ultrasonidos han contribuido a una morfología de la superficie y a una composición más homogéneas. Debido una vez más a la mejora de la dispersión por la rotura de los agregados de partículas.

Trabajos futuros:

- En primer lugar estudiar más a fondo la coloración provocada por los ultrasonidos en las muestras. En principio hemos comprobado que no hay ningún contaminante externo y que las nanopartículas no han abrasado el sonotrodo como pensábamos en un principio por lo que habría que seguir investigando.

- Sonicar durante tiempos más largos las muestras, en este trabajo el tiempo mas alto es de 300s, sería interesante probar tiempos de sonicado más altos para comprobar si los efectos de los ultrasonidos aumentan.
- Preparar muestras con distintos porcentajes de sílice para comprobar si los ultrasonidos afectan del mismo modo.
- Hacer un estudio de la viscosidad en el reómetro a distintas temperaturas.
- Comprobar si la cizalla que ejerce el reómetro contribuye a la dispersión de las nanopartículas. Los ensayos para medir la viscosidad en el reómetro se realizaron dos veces para cada muestra para asegurar resultados. Todas las medidas de viscosidad de las mezclas DGEBA/sílice tomadas en segundo lugar fueron inferiores a las primeras por lo que es posible que el propio reómetro contribuyese a la rotura de los agregados y a la dispersión del refuerzo por cizalla.

Capítulo 5

Bibliografía y referencias

- [1] William D.Callister, Jr. 2007. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Reverte. Vol. 2
- [2] James F.shackelford, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros, 6 ed. Pearson Prentice Hall.
- [3] Wlliam F.Smith. 2001. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4 ed. Mc Graw Hill
- [4] Donald R. Askeland; Pradeep P. Fulay; Wendelin J. Wright. 2011. Ciencia e ingeniería de materiales. 6 edParaninfo.
- [5] Javier Areizaga; M. Milagros Cortázar; José M. Elorza; Juan J. Iruin. 2002. Polímeros, Síntesis
- [6] JOSEPH H.KOO. 2006. Polymer Nanocomposites; processing, characterization, and applications. Mc Graw-Hill
- [7] Schaefer, D. W.; Justice, R. S. 2007. How Nano Are Nanocomposites? Macromolecules, 40: 8501–8517.
- [8] Nathaniel Chisholm, Hassan Mahfuz,Vijaya Rangari, Reneé Rodgers, and Shaik Jeelani.2004.Synthesis & Mechanical Characterization of Carbon/Epoxy Composites, 3: 302-307.
- [9] David Pérez Sánchez. 2007. Preparación y caracterización de nanocompuestos basados en matriz polimérica y con refuerzo de nanopartículas. Proyecto de fin de carrera.

- [10] Barral L, Cano J, López J, López-Bueno I, Nogueira P, Abad MJ, Ramírez C. J. 2000. Therm Anal Calorim , 60:391
- [11] Manuel Recuerdo Lopez.2000. Ingeniería acústica, Paraninfo
- [12] Miguel Ángel Barceló Rado; Jeroni Morey Salva. 2003. Los ultrasonidos: sus riesgos y normas de prevención. MAFRE SEGURIDAD 90
- [13] Merle c. Potter, David c. Wiggert; Mecánica de fluidos, 3ed, editorial Thomson
- [14] www.sonics.com/lp-vibra.htm (Octubre 2014)
- [15] Josephd. Menczel; R. Bruce Prime. Fundamentals and applications, Wiley
- [16] José Antonio Púertolas, Ricardo Ríos, Miguel Castro, José Manuel Casals. 2009. Tecnología de materiales, SINTESIS
- [17] José Luis Serrano Martínez, Instrumentación y métodos de análisis químico. Posgrado en ingeniería del agua y del terreno.
- [18] http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_SEM.pdf/view (Noviembre 2014)
- [19] Miguel D. Ballesteros López.2007. Dispersión de nanorefuerzos Modificados en matrices termoestables mediante ultrasonidos.
- [20] Jong SR, Yu TL. J Polym Sci Polym Phys 1997;35:69
- [21] Silvia González Prolongo. 2003. Termoestables híbridos órgano-inorgánicos. Síntesis, caracterización y propiedades. Tesis doctoral.
- [22] Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J.2002. Thermosetting Polymers; Marcel Dekker Ed.
- [23] Claire Antonelli. 2014. Nanocomposites de Matriz Epoxi: Caracterización de la interfase por fluorescencia . Tesis doctoral.
- [24] Starr, F. W.; Douglas, J. F. Modifying .2011. Fragility and Collective Motion in Polymer Melts with Nanoparticles. Physical Review Letters, 106
- [25] Lee, K. J.; Lee, D. K.; Kim, Y. W.; Choe, W. S.; Kim, J. H. 2007. Theoretical Consideration on the Glass Transition Behavior of Polymer Nanocomposites. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 45: 2232–2238.
- [26] Bugnicourt, E.; Galy, J.; Gérard, J. F.; Barthel, H. 2007. Effect of Sub-micron Silica Fillers on the Mechanical Performances of Epoxy-based Composites. Polymer, 48: 1596–1605.

- [27] Bloomer, J.J. 2000. Practical fluid mechanics for engineering applications. Marcel Dekker Inc, Pennsylvania
- [28] k.Dean, W. D. Cook, M. D. Zipper, P. Burchill. 2001 Polymer .42:1345
- [29] P r eEt.sch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. 1980.Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos . Alhambra
- [30] Al-Oweini, R.; El-Rassy, H.2009. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ Precursors. Journal of Molecular Structure, 919: 140–145.